

大 连 理 工 大 学
二〇〇三年攻读硕士学位研究生入学考试
物理化学及物理化学实验试题

一、判断题

- () 1. 绝热过程 $Q=0$, 故必是定熵过程。
- () 2. 某系统从初态 I 经过一个不可逆过程到终态 II, 此过程环境的熵变一定大于该系统由态 I \rightarrow 态 II 经历可逆过程时环境的熵变。
- () 3. $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在绝热钢瓶中反应生成水, 反应系统的 $\Delta H=0$, $\Delta U=0$, $\Delta p=0$ 。
- () 4. 理想液体混合物与其蒸气达成气、液两相平衡时, 气相总压力 p 与液相组成 x_B 呈线性关系。
- () 5. 如果某一化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 则该反应的 K^\ominus 随温度升高而增大。
- () 6. 任何化学反应的半衰期都与反应物的初始浓度有关。
- () 7. 对同一反应, 活化能一定, 则反应的起始温度愈低, 反应的速率系数对温度的变化愈敏感。
- () 8. 用能斯特公式算得电池的电动势为正值, 表示该电池反应在定温定压下可正向进行。
- () 9. 可逆过程中, 系统的熵不变; 不可逆过程中, 熵值增大。
- () 10. 一定量纯气体定温变压时, 其转动配分函数不变化。
- () 11. 胶束溶液是高度分散的均相热力学稳定系统。
- () 12. 垂直插入水中一支干净的玻璃毛细管, 当在管中水上升至平衡液面处加热时, 水柱会上升。
- () 13. 真实液态混合物中组分 B 的活度因子值: $0 < f_B < 1$
- () 14. 一级反应肯定是单分子反应。
- () 15. BET 吸附定温式可用于物理吸附。

二、选择题

- () 1. 298.15 K, 已知气相反应 $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -514.2$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则发生 1 mol 反应进度的 $\Delta_r A_m^\ominus$:

- A. $\Delta_r A_m^\ominus = -514.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $\Delta_r A_m^\ominus = 0$
C. $\Delta_r A_m^\ominus > -514.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $\Delta_r A_m^\ominus < -514.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

() 2. 1mol 苯(l)在正常沸点完全变为蒸气时, 一组不变的热力学函数是:

- A. 温度、压力、定压热容
B. 热力学能、温度、吉布斯函数
C. 温度、总(系统和环境)熵、吉布斯函数
D. 热力学能、焓、熵

() 3. 在一定压力下, 纯 A 的沸点、饱和蒸气压和化学势分别为 T_b^* , p_A^* , μ_A^* , 加入少量不挥发的溶质形成溶液后分别变成 T_b , p_A , μ_A , 因此有:

- A. $T_b > T_b^*$, $p_A > p_A^*$, $\mu_A > \mu_A^*$
B. $T_b < T_b^*$, $p_A < p_A^*$, $\mu_A < \mu_A^*$
C. $T_b < T_b^*$, $p_A > p_A^*$, $\mu_A < \mu_A^*$
D. $T_b > T_b^*$, $p_A < p_A^*$, $\mu_A < \mu_A^*$

() 4. 298 K, 浓度均为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的下列电解质溶液, 其 γ_{\pm} 最大者是:

- A. KCl B. CaCl_2 C. LaCl_3 D. ZnSO_4

() 5. 对于亲水性固体表面, 其界面张力间的关系是:

- A. $\sigma_{s-g} < \sigma_{l-s}$ B. $\sigma_{s-g} > \sigma_{l-s}$ C. $\sigma_{s-g} = \sigma_{l-s}$ D. $\sigma_{g-s} < \sigma_{l-g}$

() 6. 298 K 时有相同物质的量浓度的 NaOH(1)和 NaCl(2)溶液, 两溶液中 Na^+ 的迁移数 t_1 与 t_2 之间的关系为:

- A. $t_1 = t_2$ B. $t_1 > t_2$ C. $t_1 < t_2$ D. 无法比较

() 7. 下面属于水包油型乳状液(O/W型)基本性质之一的是:

- A. 有导电性 B. 易于分散在油中 C. 无导电性

() 8. 下列物质在水溶液中能发生正吸附的是:

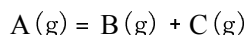
- A. 烧碱 B. 蔗糖 C. 食盐 D. 肥皂

() 9. 如要使电解池正常工作, 必须使其阴阳两极的电势分别满足:

- A. 阳极电势 > 阳极平衡电势 + 阳极超电势; 阴极电势 < 阴极平衡电势 + 阴极超电势
B. 阳极电势 > 阳极平衡电势 + 阳极超电势; 阴极电势 < 阴极平衡电势 - 阴极超电势
C. 阳极电势 > 阳极平衡电势 - 阳极超电势; 阴极电势 > 阴极平衡电势 - 阴极超电势
D. 阳极电势 > 阳极平衡电势 + 阳极超电势; 阴极电势 > 阴极平衡电势 + 阴极超电势

三、填空题

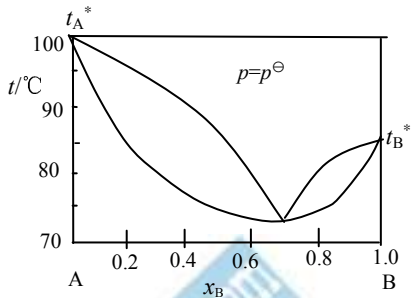
- 383.2 K, p^\ominus 下的 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{g})$, 其化学势为 μ_1 ; 383.2 K, $0.5 p^\ominus$ 下的 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{g})$, 其化学势为 μ_2 (视 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{g})$ 为理想气体), 则 $\mu_2 - \mu_1 =$ _____。
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成多相平衡系统, 独立组分数 $C =$ _____, 自由度数 $F =$ _____。
- 在 298.15 K, 含有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$ 和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 的混合液中的离子强度 $I =$ _____, $\gamma_{\pm}(\text{NaCl}) =$ _____。
- 定容条件下某二级反应, 反应物消耗 $1/3$ 需时间 10 min, 则再消耗相同量还需时间为 $t =$ _____。
- 定温下半径为 R 的肥皂泡, 表面张力为 σ , 其内压力为 _____。
- 用活性炭吸附 CHCl_3 蒸气, 0°C 时的最大单层吸附量为 $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 已知该温度下 CHCl_3 的分压力为 $1.34 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时的平衡吸附量为 $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 计算朗缪尔吸附定温式的常数 $b =$ _____。
- 由克拉佩龙方程导出克-克方程积分式时所作的三个近似处理是 _____。
- 固体化合物 $\text{A}(\text{s})$ 放入抽空的容器中发生分解反应:



298 K 测得平衡压力为 90 kPa, 如将 B、C 视为理想气体, 则在该条件下反应的标准平衡常数为 _____。

四、读图题

1. 在 101.325 kPa 下, A—B 系统的相图如附图—15 所示。由相图回答:



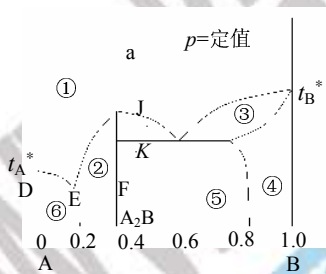
附图-15A-B系统的相图

(1) 系统中 $x(A) = 0.68$ 时:

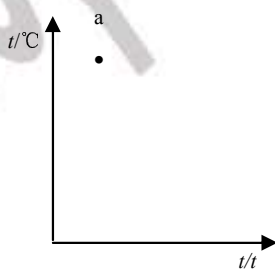
开始沸腾的温度约为_____°C, 最初馏出物中 B 的摩尔分数约为_____. 蒸馏到最后一滴液体时, 溶液中 B 的摩尔分数约为_____。

(2) 如将组成为 $x_B = 0.85$ 的 A-B 混合液进行精馏, 则在塔顶得到_____, 在塔底得到_____。

2. 附图-16 (a) 为 A、B 二组分凝聚系统平衡相图, 在 $x_B = 0.4 \sim 1.0$ 范围内, 测得有一最低共熔点在 $x_B \approx 0.6$ ($w_B \approx 0.148$ 处)。



附图-16 (a)



附图-16 (b)

(1) 根据所给相图填表

相区	相态和成分	条件自由度 f	相区	相态和成分	条件自由度 f
①			⑤		
②			⑥		
③			\overline{DEF} 线		
④					

(2) 在附图-16 (b) 所给坐标处绘出系统由 a 点冷却的步冷曲线。

(3) 填空: 系统由 a 点冷却时先析出的晶体是_____, 如 A 和 B 均为金属物质, 相对原子质量分别为 207 和 24, 则 0.438 kg 溶液在由 a 点 ($w_B = 0.072$) 冷却时在混晶析出前最多可析出该晶体_____kg。

五、计算填空题

1. 已知 A (l) 在 300 K 时的饱和蒸汽压为 50.00 kPa, 汽化焓为 $40.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。现将 1 mol

A (l) 在 300 K、100 kPa 下变为同温同压下的蒸汽。计算此过程的:

$$\Delta U = \text{_____}, \Delta H = \text{_____}, \Delta S = \text{_____},$$

$$\Delta A = \text{_____}, \Delta G = \text{_____},$$

2. 2 kg 温度为 300 K 的空气在定温、定压下完全分离为纯 O_2 和 N_2 , 至少需要耗费的非体积功为_____。假定空气仅由 O_2 和 N_2 组成, 其分子数之比 $\text{O}_2:\text{N}_2 = 21:79$; 有关气体可视为理想气体。

3. 25°C 时, 电池 $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnO(s)} \mid \text{OH}^{-1}(a=0.1) \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(l)}$ 的

(1) 负极反应为_____。

(2) 正极反应为_____。

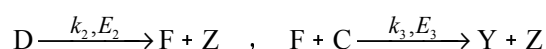
(3) 电池反应为_____。

(4) 电池的电动势为_____。

[已知 25°C 时, $\Delta_f G_m^\ominus (\text{ZnO, s}) = -318.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_f G_m^\ominus (\text{HgO, s}) = -58.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

4. 液相中反应 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{Y} + \text{Z}$ 的反应机理为各元反应的活化能 E_i 及各元反应的相对快慢为:



设前两个元反应达平衡, 则总反应的动力学方程式 $\frac{dc_Y}{dt} = \text{_____}$, 该反应表观活化能

与各元反应活化能的关系为: $E_a =$ _____

5. 已知 A 的标准沸点和汽化焓分别为 353.3 K 和 30762 J·mol⁻¹, B 的标准沸点和汽化焓分别为 383.7 K 和 31999 J·mol⁻¹。若 A 和 B 形成的某组成的理想液态混合物在 101.325 kPa, 373.1 K 沸腾, 则计算该混合物的液相组成为 $x_A =$ _____, 气相组成 $y_B =$ _____。

六、证明题 由热力学基本方程出发证明:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p;$$

对遵守状态方程 $p(V-a) = nRT$ (其中 a 为常数) 的气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

七、推导题

1. 填空

理想气体系统为_____的_____系统, 该系统正则配分函数与粒子的配分函数的关系是_____, 系统的热力学能与粒子的配分函数之间的关系是_____。

2. 由系统的热力学能与粒子的配分函数之间的关系推导: 单原子理想气体的 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$
(请将以下推导答案写在答题纸上)

八、实验题

- (1) 氧气钢瓶外表的油漆的颜色是_____, 氢气钢瓶外表的油漆的颜色是_____。
(2) 对峙法测定原电池电动势所需的仪器是_____。
(3) 在 U 形管水银压差计中的液面上常常加有隔离液, 如石蜡油、甘油等, 其作用是: _____。
(4) 热电偶测温原理是利用两种金属的_____来测定温度的。

大 连 理 工 大 学
二〇〇三年攻读硕士学位研究生入学考试
物理化学及物理化学实验试题参考答案

一、判断题

1. × 2. √ 3. × 4. √ 5. √ 6. × 7. √ 8. √ 9. × 10. √ 11. √ 12. × 13. ×
14. × 15. √

二、选择题

1. C 2. C 3. D 4. A 5. B 6. C 7. A 8. D 9. B

三、填空题

1. $-2208 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2. 3, 1; 3. $0.007 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 0.907 4. 30 min

5. $p_{\text{大气}} + 4\sigma / R$; 6. $5.47 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

7. $\Delta V \approx V(g)$, $pV(g) = nRT$; $\Delta_{\text{vap}} H$ 视为常数; 8. 0.203

四、读图题

1. 5 分 (1) 79°C , 0.6, 0.1; (2) $x_B = 0.7$ 的恒沸物, 纯 B

2. (1) 7 分

相区	相态和成分	条件自由度 f	相区	相态和成分	条件自由度 f
①	$l(A+B)$	2	⑤	$s(A_2B) + s_a(A+B)$	1
②	$l(A+B) + s(A_2B)$	1	⑥	$s(A_2B) + s(A)$	1
③	$l(A+B) + s_a(A+B)$	1	\overline{DEF} 线	$s(A_2B) + l_E(A+B) + s(A)$	0
④	$s_a(A+B)$	2			

(2) 3 分

(3) 5 分 $A_2B(s)$, 0.351

五、计算填空题

1. 37.5 kJ, 40 kJ, $127.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, -0.75 kJ , 1.75 kJ

2. 89.02 kJ

3. 解: (1) 负极: $\text{Zn}(s) + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^-$

(2) 正极: $\text{HgO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^-$

(3) 电池反应: $\text{HgO}(s) + \text{Zn}(s) = \text{ZnO}(s) + \text{Hg}(l)$

$$(4) E_{MF} = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{ZnO}, s) \cdot a(\text{Hg}, l)}{a(\text{HgO}, s) \cdot a(\text{Zn}, s)} = E^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{ZnO}, \text{s}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO}, \text{s})$$

$$= (-318.3 + 58.74) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{M,F}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{-259560}{2 \times 97485} \text{ V} = 1.345 \text{ V}$$

$$4. (k_2 k_1 / k_{-1}) c_A c_B; E_2 + E_1 - E_{-1}$$

$$5. 0.254, 0.562$$

六、证明题

由热力学基本关系式 $dU = TdS - pdV$

定温下等式两边同除以 dV , 可得 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$

由麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, 可得: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

对遵守状态方程 $p(V-a) = nRT$ 的气体, 有 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-a}$

代入上式 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = p - p = 0$, 得证。

七、推导题

$$1. \text{非定域, 独立子, } Z = \frac{q^N}{N!}, U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln(q^N / N!)}{\partial T} \right)_{V,N} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$2. q = q_t q_r q_v$$

对单原子理想气体只有平动, 而无转动、振动

$$q = q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V, \text{ 代入 } U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \text{ 得 } U_m = \frac{3}{2} RT$$

$$C_{v,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

八、实验题

(1) 天蓝, 深绿; (2) 电位差计; (3) 防止汞的蒸发扩散; (4) 温差电势

