

## 大连理工大学二 00 五年硕士生入学考试

## 《物理化学及实验》 试题 共 6 页 (10 个 大 题)

注：答题必须注明题号答在答题纸上，否则试卷作废！

请认真看题，祝好运！

一、是非题（每小题 2 分，共 24 分），正确的标“√”，错误的标“×”：

1. 一定温度下化学反应的  $\Delta_r G_m$  一定大于  $\Delta_r A_m$ 。
2.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$  既是物质 B 的化学势又是物质 B 的偏摩尔量。
3. 用  $\Delta G < 0$  判断变化方向，适用于任何系统的任何变化。
4. 稀溶液的凝固点一定比纯溶剂的凝固点低。
5. 因为溶胶在一定条件下能存在很长时间，所以它是热力学稳定系统。
6. 在大气压下，水银在玻璃毛细管中的沸点高于其正常沸点。
7. NaCl 水溶液在表面层的浓度高于其溶液本体浓度。
8. 物质 B 总是从高浓度相自发转移到低浓度相。
9. 在化学反应中，所有反应物分子实现化学反应都经过反应的最低能量途径。
10. 超电势的存在，使原电池的输出电压变小。
11. NaOH 水溶液的摩尔电导率与其浓度有关。
12. 气体在固体表面的吸附只能是单层的。

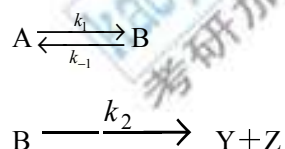
二、选择题（包括 8 小题，每小题 2 分，共 16 分），选择一个正确答案的编号：

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  可以生成如下几种化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 在标准压力下与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液、冰平衡共存的水合物最多能有几种：  
A. 1 种； B. 2 种； C. 3 种
2. 在一密闭恒温容器内，有大小不同的两个微小汞滴，经过足够长时间后，容器内仍有液体汞存在。则下述叙述正确的是：  
A. 有大小不等的两个液滴； B. 有两个大小相等的液滴  
C. 大液滴消失； D. 小液滴消失
3. 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  在一定温度下达到平衡，现在不改变温度、 $\text{CO}_2$  分压力及氧化钙的颗粒大小，只增大碳酸钙的分散度，则平衡将：

- A. 向左移动; B. 向右移动; C. 不移动
4. 现有一个由水形成的液珠和一个气泡, 附加压力的方向分别是:
- A. 液珠: 向外, 气泡: 向内, B. 液珠: 向内, 气泡: 向外
- B. 液珠: 向外, 气泡: 向外, D. 液珠: 向内, 气泡: 向内
5. 定温定压下, 液态水变为水蒸气, 系统的热力学函数:
- A. 熵增加, 焓减小 B. 熵减小, 焓增加
- C. 熵和焓都减小 D. 熵和焓都增加
6. NaCl 和 KNO<sub>3</sub> 的混合水溶液, Na<sup>+</sup> 活度:
- A. 只与 Na<sup>+</sup> 自身的浓度有关, 而与其它离子的浓度无关;
- B. 只与 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 的浓度有关, 而与负离子的浓度无关;
- C. 除与 Na<sup>+</sup> 的浓度有关外, 还与负离子的浓度有关;
- D. 与所有离子的浓度有关;
7. 克—克方程不可用的平衡是:
- A. 固  $\longleftrightarrow$  气平衡; B. 液  $\longleftrightarrow$  气平衡;
- B. 固  $\longleftrightarrow$  液平衡
8. 如果一个表观速率系数  $k$  与各元反应速率系数的关系为  $k = \frac{2k_1k_2}{k_3}$ , 则该反应表观活化能  $E$  与各元反应活化能间的关系为:
- A.  $E = E_1 + E_2 - E_3$  B.  $E = 2(E_1 + E_2) - E_3$ ; C.  $E = \frac{2E_1E_2}{E_3}$

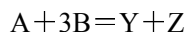
### 三、推导证明 (10 分):

反应  $A \longrightarrow Y + Z$  的机理是:



且其中  $k_2 > k_{-1} \gg k_1$ , 那么该反应表现为一级反应, 且表观速率系数为  $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$

### 四 (17 分)、气相反应



求 800.15K 下的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和标准平衡常数  $K^\ominus$ 。已知 298.15K 时下列数据:

物质	$C_{p,m}^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$S_m^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
A	29.1	198	-110
B	28.8	130	0
Y	33.6	188.8	-241
Z	35.7	186	-74

五 (17 分)、电池  $Pt|H_2(g, 100kPa)|HCl \text{ 溶液 } (a) |H_2(g, 50kPa)|Pt$

1. 写出电极反应和电池反应;
2. 电池在 25℃ 的电动势;
3. 若有 1F 电量 ( $F=96485C \cdot mol^{-1}$ ) 通过可逆电池, 反应的  $\Delta G, \Delta H, \Delta S$  和  $Q$ ;
4. 求电池的温度系数。

六、(17 分) 图 a 是 A、B 两组分的固/液平衡图, 回答问题:

图

(1) 填表:

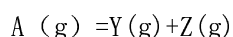
相区	平衡相的聚集态及成分	条件自由度 $f'$
①		
②		
③		
MNH 线		

(2) 在图 (b) 上画出系统由点 k 降温至点 l 的步冷曲线。

(3) 已知相点 M ( $T=1180\text{K}$ ,  $w_B=0.2$ )、相点 N ( $T=1180\text{K}$ ,  $w_B=0.62$ )，和相点 H ( $T=1180\text{K}$ ,  $w_B=0.76$ )。若 10kg 组成为  $w_B=0.70$  的该体系的某固体极缓慢地升温到刚刚高于 1180K 时。则存在晶体的组成为\_\_\_\_，质量为\_\_\_\_kg；同时存在的熔融液为\_\_\_\_kg。

七 (12 分)、在 80°C 下，有机物 B 溶于水中 (摩尔分数  $x_B=0.10$ ) 的稀溶液与其气相平衡共存。如溶液可视为理想稀溶液，求气相中水的分压。已知水的气化焓为  $40.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

八 (14 分)、气体 A 的分解反应



已知反应速率与反应物、产物的浓度均无关。若向真空容器内迅速充入气体 A，初始压力达到 100kPa。在 700K 下恒容反应 10 秒，测得压力变为 150kPa，求该反应在此反应条件下的速率系数。

九、(8 分) 在 298.15K，1mol  $\text{O}_2$  (g) 放在体积为 V 的容器中，压力为  $p^\ominus$ ，试计算：

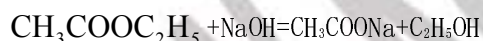
(1)  $\text{O}_2$  分子的平动配分函数  $q_t$

(2)  $\text{O}_2$  分子的平动热力学能  $U_t$ 。

(已知  $k=1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $h=6.63\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ )

十、实验题 (15 分)：

乙酸乙酯皂化反应的反应式为：



为验证该反应为对  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  和对 NaOH 均为一级的二级反应，并测定不同温度下该反应的速率系数，以及活化能，实验可在下列由 A 管和 B 管连通的双管皂化池中进行。

图

开始反应时，将置 A 管中的 NaOH 溶液用气压压入置于 B 管中的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  溶液中，并开始计时。

填空回答下列问题：

1. 置于 A 管中的 NaOH 溶液用气压压入置于 B 管中的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  溶液中后, 接着边缘用气压快速将混合液从 B 管到 A 管、从 A 管到 B 管反复压入的目的是: \_\_\_\_\_。
2. 完成本实验中目的, 该双管皂化池必须置于恒温水浴中进行, 原因是: \_\_\_\_\_。
3. 本实验恒温水浴所用的两个温度计的名称和使用目的分别是:  
 温度计①名称: \_\_\_\_\_,  
 使用目的: \_\_\_\_\_。  
 温度计②名称: \_\_\_\_\_,  
 作用目的: \_\_\_\_\_。
4. 实验时, 采用相等初始浓度的 NaOH 溶液与  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  溶液的目的在于: \_\_\_\_\_。
5. 如果反应开始后混合液中的 NaOH 或  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  溶液浓度能够方便跟踪测得:  
 ① 如何根据实验数据确认该反应的确为二级反应?  
 ② 如何根据实验数据得到指定温度下的速率常数?
6. 利用该装置 (包括本 1-3 所涉及的仪器), 设计实验测定该反应的活化能所依据的公式是:  
 \_\_\_\_\_