

试题名称:

物理化学 (可以使用计算器)

下列一些基本常数供解题时参考:

所有解答 (填空、选择) 全部答在答题纸上

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; 玻兹曼常数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$;光速 $c = 299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; 摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分) (选择一个正确答案)

1. 饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为:(A) $\mu = \mu^*$ (B) $\mu > \mu^*$ (C) $\mu < \mu^*$ (D) 不能确定

2. 下述哪一种说法错误?

(A) 焓是定义的一种具有能量量纲的热力学量

(B) 只有在某些特定条件下, 焓变 ΔH 才与体系吸热相等

(C) 焓是状态函数

(D) 焓是体系能与环境能进行热交换的能量

3. 碘的三相点处在 115°C 和 12 kPa 上, 这意味着液态碘:

(A) 比固态碘密度大

(B) 在 115°C 以上不能存在(C) 在 p^\ominus 压力下不能存在(D) 不能有低于 12 kPa 的蒸气压4. 下列诸过程可应用公式 $dU = (C_p - nR)dT$ 进行计算的是:

(A) 实际气体等压可逆冷却

(B) 恒容搅拌某液体以升高温度

(C) 理想气体绝热可逆膨胀

(D) 量热弹中的燃烧过程

5. 一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行, 有关的熵变为:

(A) $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} < 0$;(B) $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$ (C) $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} = 0$;(D) $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$ 6. 一个纯物质的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \times 1 \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ (T 为绝对温度), 则该物质的摩尔恒压热容 C_p 将:(A) 与体积 V 无关(B) 与压力 p 无关(C) 与温度 T 无关(D) 与 V, p, T 均有关7. 已知在 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 66662 Pa , 液体 B 的饱和蒸气压为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 设 A 和 B 构成理想液体混合物, 则当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 A 的物质的量分数应为:

(A) 0.200

(B) 0.300

(C) 0.397

(D) 0.603

8. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$, 其中 α 为大于零的常数, 该气体经恒温膨胀, 其内能:
(A) 不变 (B) 增大 (C) 减少 (D) 不能确定
9. 金的水溶胶的粘度与相同浓度的蛋白质水溶液相比, 其粘度:
(A) 几乎相等 (B) 更大 (C) 更小 (D) 视金的直径大小而定
10. 反应速率与_____有关。
(A) 反应物浓度 (B) 反应物浓度、温度
(C) 反应物浓度、温度、催化剂 (D) 视反应条件而定
11. 表面活性剂的作用是:
(A) 降低表面张力 (B) 增大表面张力 (C) 降低比表面积 (D) 增大比表面积
12. 催化剂的作用不包括:
(A) 改变活化能 (B) 改变反应途径 (C) 改变产物选择性 (D) 改变反应平衡
13. 对于一个可逆反应, 其正反应的活化能与逆反应的活化能相比:
(A) 相等 (B) 更大 (C) 更小 (D) 一般不相等
14. 自由基链反应:
(A) 一定是直链反应 (B) 一定是支链反应 (C) 一定有引发反应 (D) 一定是气相反应
15. 若某一级反应的半衰期为 6 秒。如初始反应物浓度为 C_0 , 当反应进行到反应物浓度为初始浓度的 $1/16$ 时, 所用反应时间为_____秒。
(A) 12 (B) 18 (C) 24 (D) 48.
16. 对于有过量的 KI 存在的 AgI 溶胶, 下列电解质中聚沉能力最强者是:
(A) NaCl (B) $K_3[Fe(CN)_6]$ (C) $MgSO_4$ (D) $FeCl_3$
17. 哪一个是电极电势的标准电极:
(A) 离子选择性电极 (B) 氢离子选择电极 (C) 甘汞电极 (D) 氢电极
18. 某反应的速率常数的单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 则该反应为 () 反应。
(A) 零极 (B) 一级 (C) 二级 (D) 不确定级数
19. 公式 $pV^\gamma = \text{const.}$ 适用于:
(A) 任何气体的绝热变化 (B) 理想气体的任何绝热变化
(C) 理想气体的任何可逆变化 (D) 理想气体的绝热可逆可逆变化
20. 恒温时, B 溶解于 A 中形成溶液, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度:
(A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

二、判断题 (每小题 1 分, 共 20 分) (判断下列各题正确与否, 正确用+表示, 错误用-表示)

1. 通过绝热膨胀可以使理想气体的温度降低。
2. 通过节流过程可以使理想气体的温度降低。
3. 反应 $N_2O_4 = 2NO_2$ 既可以在气相中进行, 也可以在 CCl_4 和 $CHCl_3$ 为溶剂的溶液中进行。若

都用体积摩尔浓度来表示平衡常数 K_c ，在相同温度时，这三种情况 K_c 都相同。

4. 绝热循环过程一定是可逆循环过程。
5. 不可逆过程的熵永不减少。
6. 在保持 T 、 p 恒定时，往平衡体系中添加一种反应物种，有可能使体系组成向生成更多该添加物方向变化。
7. 任何等温循环都不能把热转化为功。
8. 不可逆等温循环一定耗功。
9. 可逆等温循环既不能把热转化为功，也不能把功转化为热。
10. 不可逆过程一定是自发的，自发过程一定是不可逆的。
11. 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。
12. 酶化学反应是催化反应。
13. 表面活性剂在溶液最表层的浓度大于其在体相的浓度。
14. 光化学反应的量子效率小于或等于 1。
15. 氢电极的电极电势为 0.000V。
16. 表面张力与表面自由能的大小相等。
17. 一级化学反应的半衰期与浓度无关。
18. 发生氧化反应的电极为正极。
19. Langmuir 吸附等温式适用于物理吸附。
20. 水中加入表面活性剂能增大表面张力，所以容易起泡。

三、计算题（每小题 10 分，共 60 分）

1. 水的蒸气压与温度的关系如下： $\lg(p/\text{Pa})=A-2121/(T/\text{K})$ ， A 为一常数，其值决定于 p 所取的单位。问将 10 g 水置于温度为 323 K、体积为 10 dm^3 的真空容器中，液态水尚存多少克？
2. 对 N 个单原子氟理想气体，在 1000 K 下实验测得它在电子基态、第一激发态和第二激发态的简并度和能谱分别为： $g_0=4$ ， $g_1=2$ ， $g_2=6$ ， $\tilde{\nu}_0=0$ ， $\tilde{\nu}_1=4.04\times 10^4\text{ m}^{-1}$ ， $\tilde{\nu}_2=1.024\times 10^7\text{ m}^{-1}$ ，略去

其它更高的能级，计算电子在这三个能级上的分布数。

3. 56.0℃时，100 g 水中能溶解 3.31 g 对羟基苯甲酸。80℃时在 100 g 水中溶解 13.43 g，试问在 60℃时的溶解度是多少？
4. 今有 A,B,C 三种液体，其温度分别为 303 K, 293 K, 283 K。在恒压下，若将等质量的 A 与 B 混合，混合后终态温度为 299 K；若将 A 与 C 等质量混合，则终态温度为 298 K。试求 B 与 C 等质量混合的终态温度。（设所有混合过程均无热的损失）
5. 甲烷是一种室温效应气体，在大气中其低温消除的主要途径是与 OH 自由基反应：



实验测量了在对大气化学有一定关系的温度范围内该气相双分子反应的反应速率常数（如下表）。

T (K)	298	291	286	278	273	268	263	258	253	249
k (10^6 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	3.03	2.69	2.29	1.97	1.70	1.55	1.30	1.10	0.960	0.900

- (1) 计算该反应的 Arrhenius 活化能 E_a ；
 - (2) 若 OH 自由基的浓度为 $1.5 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， CH_4 的浓度为 $4 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算在 263K 甲烷的消耗速率；
 - (3) 估算该反应对全球甲烷的年消除量（地球的低大气层体积约为 $4 \times 10^{21} \text{ L}$ ）。
6. 气体在毛细管内凝聚的原理是什么？室温下（298K），气体苯在 13X 分子筛（孔直径为 1.3nm）孔内产生毛细管凝聚后的平衡压力是多少？（假设与毛细管壁的接触角为 0。298K，苯的饱和蒸汽压为 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，密度为 0.88 g/cm^3 ，表面张力为 $0.028 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。）

四、问答题（每小题 10 分，共 30 分）

1. 试阐述浓差极化及其对电解过程的影响。
2. 试从“化学反应动力学（Chemical reaction kinetics）”与“化学反应动态学（Chemical reaction dynamics）”不同的角度解释化学反应的活化能。
3. 你是否有这样的经验，当你走在刚退潮的细沙滩上时，沙滩可以承受你的体重，你在沙滩上走过只留下浅浅的脚印。而在干的沙滩或海水淹没的沙滩，你的脚会陷进沙子里。请解释这种现象。

试题名称: 物理化学 (可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

1. (A), 2. (D) 3. (D), 4. (C), 5. (B), 6. (B), 7. (C), 8. (A), 9. (C),
10. (C), 11. (A), 12. (D), 13. (D), 14. (C), 15. (C), 16. (D), 17. (D), 18. (C),
19. (D), 20. (A)

二、选择题 (每小题 1 分, 共 20 分)

1. +, 2. —, 3. —, 4. +, 5. —, 6. +, 7. +, 8. +, 9. +, 10. —,
11. —, 12. +, 13. +, 14. —, 15. —, 16. +, 17. +, 18. —, 19. +, 20. —

三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 已知水在 373 K 时的饱和蒸气压为 $p^3=101\ 325\text{ Pa}$ 。代入上式

$$\lg(101\ 325\text{ Pa/Pa})=A-2121/373(\text{K/K}) \quad \text{得 } A=10.6920 \quad (2\text{ 分})$$

$$\lg(p/\text{Pa})=10.6920-2121/(T/\text{K})$$

$$\text{在 } 323\text{ K 时 } \lg(p/\text{Pa})=10.6920-2121/323=-0.88026$$

$$p(323\text{ K})=13\ 348\text{ Pa} \quad (4\text{ 分})$$

按理想气体计算气相中水的物质的量

$$n=(1.0\times 10^{-2}\text{ m}^3)\times(13\ 348\text{ N}\cdot\text{m}^{-2})/(8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 323\text{ K})$$

$$=0.049\ 71\text{ mol}$$

所以,容器内剩余液态水为

$$m=10\text{ g}-(18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})\times(0.049\ 71\text{ mol})=9.105\text{ g} \quad (4\text{ 分})$$

2. 因为 $\tilde{\nu}=1/\lambda=\nu/c=h\nu/hc=\varepsilon/hc$

$$\text{所以 } q_e=g_0\exp(-\varepsilon_0/kT)+g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)+g_2\exp(-\varepsilon_2/kT)$$

$$=5.118 \quad (4\text{ 分})$$

$$\text{电子在基态上分布分数为: } N_0/N=g_0/q_e=0.782 \quad (2\text{ 分})$$

$$\text{电子分配在第一激发态上分布分数为: } N_1/N=[g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)]/q_e$$

$$=0.218 \quad (2\text{ 分})$$

$$\text{电子分配在第二激发态的分布分数为: } N_2/N=[g_2\exp(-\varepsilon_2/kT)]/q_e$$

$$\approx 0 \quad (2\text{ 分})$$

3. 对羟基苯甲酸(s) = 对羟基苯甲酸(aq)

$$K_a=a(\text{aq})/a(\text{s})=a(\text{aq})=m/m^\theta \quad (2\text{ 分})$$

$$\text{dln}K_a/\text{d}T=\text{dln}(m/m^\theta)/\text{d}T=\Delta_rH_m/RT^2 \quad (2\text{ 分})$$

$$\ln[m(T_2)/m(T_1)] = \ln(S_2/S_1) = (\Delta_r H_m^s / R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta_r H_m^s = 56.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\ln[S(333.15 \text{ K})/S(329.15 \text{ K})] = (\Delta_r H_m^s / R) \times (1/329.15 \text{ K} - 1/333.15 \text{ K})$$

$$S(333.15 \text{ K}) = 4.24 \text{ g}/(100 \text{ g H}_2\text{O}) \quad (2 \text{ 分})$$

4. A、B 混合: $m(T_A - T')C_{p,A} = m(T' - T_B)C_{p,B}$ (3 分)

$$C_{p,B} = (3/2)C_{p,A} \quad C_{p,C} = (1/3)C_{p,A} \quad (2 \text{ 分})$$

B、C 混合: $m(T_B - T)C_{p,B} = m(T - T_C)C_{p,C}$

$$T = 289.7 \text{ K} \quad (5 \text{ 分})$$

5. (1) $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ (2 分)

将表中的数据代入计算, $E_{a1} = 16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 298 \text{ K}, T_1 = 286 \text{ K})$

$$E_{a2} = 14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 286 \text{ K}, T_1 = 273 \text{ K})$$

$$E_{a3} = 16.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 273 \text{ K}, T_1 = 263 \text{ K})$$

$$E_{a4} = 16.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 263 \text{ K}, T_1 = 253 \text{ K})$$

平均活化能 $E_a = 16.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2 分)

(至少要计算任意两个温度区间的活化能, 然后取平均值。只要计算正确就给分。没有计算平均活化能扣 1 分, 无单位或单位错扣 1 分)

(2)

$$r = k[OH][CH_4] = 1.55 \times 10^6 \times 1.5 \times 10^{-15} \times 4 \times 10^{-8} = 9.3 \times 10^{-17} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3 \text{ 分})$$

(3) 总消耗量 =

$$r \cdot t \cdot V = 9.3 \times 10^{-17} \times 365 \times 24 \times 3600 \times 4 \times 10^{21} = 1.2 \times 10^{13} (\text{mol}) = 1.9 \times 10^8 (\text{吨}) \quad (3 \text{ 分})$$

6. 毛细管内直径 r 非常小, 对于吸附, 相当于在小直径 r 凸面上的蒸气压, 气体容易凝聚; 对于已经吸附的气体, 形成了液体, 相当于在小直径 r 凹面上的蒸气压, 液体不容易蒸发。所以, 吸附的压力大于脱附的压力。 (5 分)

$$RT \ln(P/P_0) = -(2\gamma V_m / r) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\ln(P/P_0) = -6.2$$

$$P = 40.6 \text{ Pa} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (每小题 10 分, 共 30 分)

1. 浓差极化是由于电解过程中电极附近的离子浓度和本体溶液浓度产生了差别而引起的。由于浓度差别所引起的极化称为浓差极化。(2 分)

对于阴极，当没有电流通过时， $\phi_{\text{平}} = \phi^{\circ} - RT/zF \ln(1/C_0)$

有电流通过时，设电极附近的浓度为 C_c ($C_c < C_0$)， $\phi_{\text{不可逆}} = \phi^{\circ} - RT/zF \ln(1/C_c)$

所以极化引起的阴极浓差超电势为： $\eta_{\text{阴}} = \phi_{\text{平}} - \phi_{\text{不可逆}} = RT/zF \ln(C_0/C_c) > 0$ (4 分)

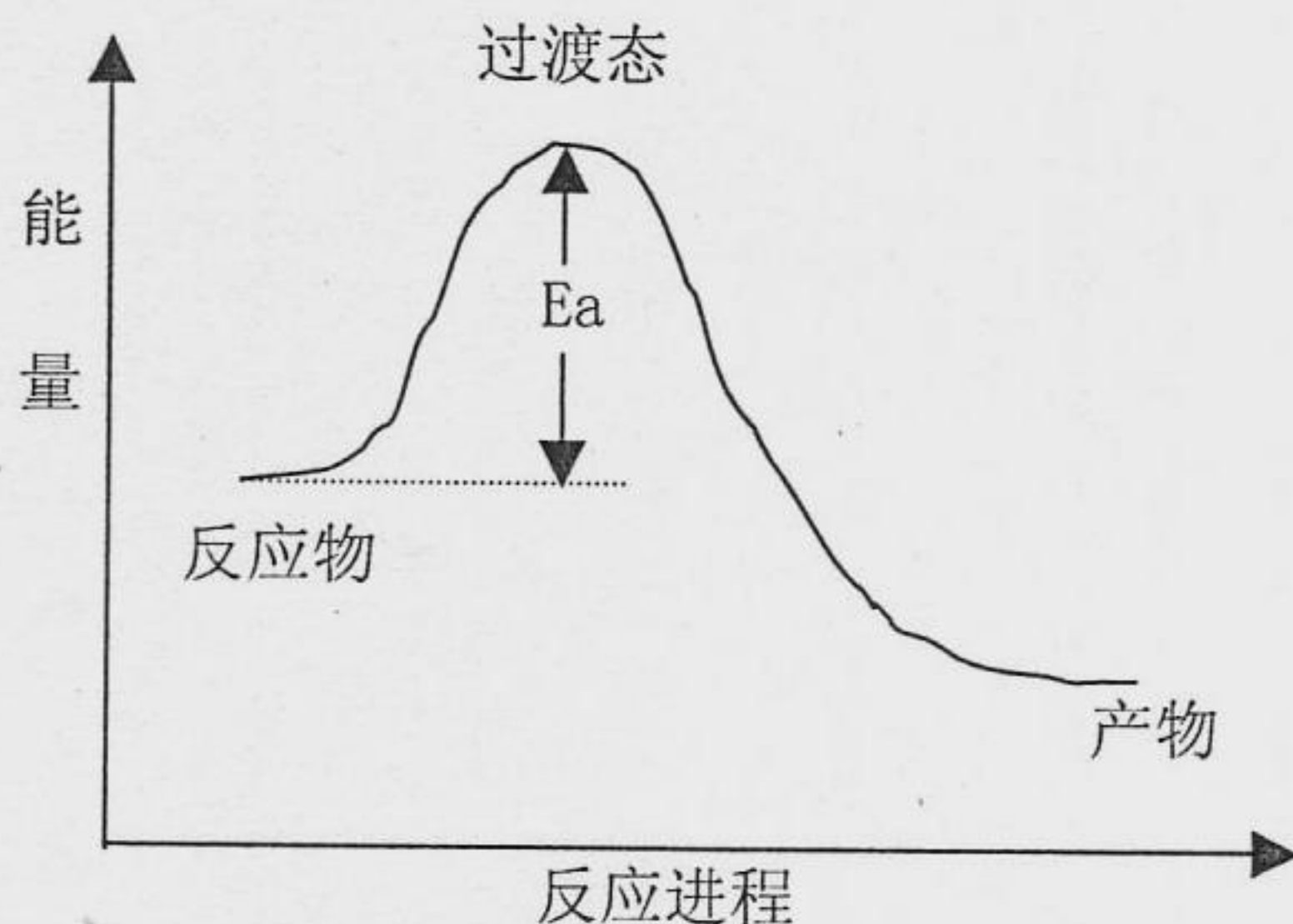
这使得阴极实际操作的电极电势比按本体浓度计算的理论值低；同样可以证明极化使阳极实际操作的电极电势比按本体浓度计算的理论值高。(2 分)

总体效果是分解电压提高。即 $E_{\text{分解}} = E_{\text{平}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$ (2 分)

2. a. 能发生有效碰撞的分子称为活化分子。分子发生有效碰撞必须具有足够高的能量。活化分子的平均能量和反应物分子平均能量之差称为活化能 (3 分)

b. 活化能的准确定义应当是：基元反应的过渡态与反应物之间的能量差。实验得到的活化能，应当叫做表观活化能，因为它不一定代表一个基元反应的过渡态能量与基态能量之差。(3 分)

图：4 分



3. 沙子含有一定水时，脚踩沙子相当于扩大了其中水的表面积，表面张力会起作用，从而脚并不陷入沙子里。在没有水或完全有水时，脚踩沙子并没有改变水或沙子/空气的表面积，因此脚就可以陷入到沙子里。(10 分)