

* 说明: 全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上, 否则, 一律无效。

试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

一、选择题(每小题 2 分, 共 60 分)

下面各题中有一个答案是正确的, 请选择之。

- 非理想气体是:
 - 独立的全同粒子体系
 - 相依的粒子体系
 - 独立的可别粒子体系
 - 定域的可别粒子体系
- 关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是:
 - 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零
 - 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量
 - 除偏摩尔吉布斯自由能外, 其他偏摩尔量都不等于化学势
 - 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式
- 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是:
 - H_2
 - CH_4
 - NO
 - CO_2
- 对于非理想溶液下面说法中正确的是:
 - 只有容量性质才有超额函数
 - 若某个溶液的超额熵为零, 则该溶液中任何一种成分的活度系数与温度成反比
 - 超额熵必为正值, 超额 Gibbs 自由能必为负值
 - 无热溶液是由化学性质相似, 分子大小差别不大的物质混合而成
- 在理想气体的 $S-T$ 图上, 任一条恒容线与任一条恒压线的斜率之比, 在恒温时所代表的含义是:
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=0$
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=\infty$
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_P/C_V$
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_V/C_P$
- 在 300°C 时, 2 mol 某理想气体的吉布斯自由能 G 与赫姆霍兹自由能 F 的差值为:
 - $G-F=1.247 \text{ kJ}$
 - $G-F=2.494 \text{ kJ}$
 - $G-F=4.988 \text{ kJ}$
 - $G-F=9.977 \text{ kJ}$
- 正常沸点时液体气化为蒸气的过程在定压下升高温度时体系的 $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus$ 值应如何变化?
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus=0$
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus\geq 0$
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus<0$
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus>0$
- 下列四种表述:
 - 等温等压下的可逆相变过程中, 体系的熵变 $\Delta S = \Delta H_{\text{相变}}/T_{\text{相变}}$
 - 体系经历一自发过程总有 $dS > 0$
 - 自发过程的方向就是混乱度增加的方向
 - 在绝热可逆过程中, 体系的熵变为零
 两者都不正确者为:
 - (1), (2)
 - (3), (4)
 - (2), (3)
 - (1), (4)

- 9 从热力学基本关系式可导出 $(\partial U/\partial S)_V$ 等于:
 (A) $(\partial H/\partial S)_p$ (B) $(\partial F/\partial V)_T$ (C) $(\partial U/\partial V)_S$ (D) $(\partial G/\partial T)_p$
- 10 2 mol H_2 和 2 mol Cl_2 在绝热钢筒内反应生成 HCl 气体, 起始时为常温常压。则:
 (A) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H = 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
 (B) $\Delta_r U < 0, \Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
 (C) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
 (D) $\Delta_r U > 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S = 0, \Delta_r G > 0$
- 11 (1) 处于标准态的 $CO_2(g)$ 和 $O_2(g)$, 其标准燃烧焓值为零
 (2) 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$, 而 K_p^\ominus 是由平衡时的组成表示的, 所以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示平衡时产物的吉布斯自由能与反应物的吉布斯自由能之差
 (3) 水在 $25^\circ C$, p^\ominus 下蒸发, 求算熵变的公式为 $\Delta S_m^\ominus = (\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus)/T$
 (4) 在恒温, 恒压下可逆电池反应, 求算熵变的公式为 $\Delta_r S_m = \Delta_r H_m/T$
 上述说法正确的是:
 (A) 1, 2 (B) 2, 3 (C) 1, 3 (D) 3, 4
- 12 理想气体自状态 p_1, V_1, T 等温膨胀到 p_2, V_2, T , 此过程的 ΔF 与 ΔG 的关系是:
 (A) $\Delta F > \Delta G$ (B) $\Delta F < \Delta G$ (C) $\Delta F = \Delta G$ (D) 无确定关系
- 13 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是:
 (A) 振动能 > 转动能 > 平动能
 (B) 振动能 > 平动能 > 转动能
 (C) 平动能 > 振动能 > 转动能
 (D) 转动能 > 平动能 > 振动能
- 14 下列四个偏微商中, 哪个不是化学势?
 (A) $(\partial U/\partial n_B)_{S, V, n_c}$ (B) $(\partial H/\partial n_B)_{S, p, n_c}$ (C) $(\partial F/\partial n_B)_{T, p, n_c}$ (D) $(\partial G/\partial n_B)_{T, p, n_c}$
- 15 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势:
 (A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较
- 16 温度, 压力和组成恒定时, 纯水的表面张力是指水与哪种物质接触的界面张力?
 (A) 饱和水蒸气 (B) 饱和了水蒸气的空气
 (C) 空气 (D) 含有水蒸气的空气
- 17 对于 Kohlrausch 离子独立移动定律, 以下哪种说法正确:
 (A) 仅适用于弱电解质溶液;
 (B) 仅适用于无限稀释的强电解质溶液;
 (C) 近似适用于稀的电解质溶液;
 (D) 可适用于胶体体系。
- 18 对于连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, 已知 $E_1 > E_2$, 若想提高产品 B 的百分数, 应该:

- (A) 增加原料 A (B) 及时移去 D (C) 降低温度 (D) 升高温度

19 对 ζ 电势的阐述, 正确的是:

- (A) ζ 电势与溶剂化层中离子浓度有关
(B) ζ 电势在无外电场作用下也可表现出来
(C) $|\zeta|$ 电势越大, 溶胶越不稳定
(D) $|\zeta|$ 电势越大, 扩散层中反号离子越少

20 一个玻璃毛细管在室温下插入水中, 当温度升至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 上升高度将会

- (A) 增加 (B) 无法确定 (C) 降低 (D) 不变

21 用压力将液体挤过毛细管多孔膜时, 膜的两端会产生电势差, 该电势差叫做

- (A) 浓差电势 (B) 流动电势 (C) 液接电势 (D) 沉降电势

22 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NaCl , NaOH 和 NH_4Cl 无限稀释摩尔电导率分别为 $1.265 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $2.487 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ 和 $1.499 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, 则 NH_4OH 的无限稀释摩尔电导率为

- (A) $2.721 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (B) $3.986 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
(C) $1.750 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (D) $2.626 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

23 已知阴极和阳极的电势 $\varphi_{\text{阴}}$ 和 $\varphi_{\text{阳}}$, 当电极极化时, 将发生以下哪种变化?

- (A) 二者均变大 (B) 二者均变小
(C) $\varphi_{\text{阴}}$ 变大 $\varphi_{\text{阳}}$ 变小 (D) $\varphi_{\text{阴}}$ 变小, $\varphi_{\text{阳}}$ 变大

24 铁管的裂缝处往往比其它部位更易生锈, 这是因为

- (A) 在裂缝处更容易发生析氢腐蚀 (B) 在裂缝处更容易发生吸氧腐蚀
(C) 在裂缝处铁表面易形成浓差电池 (D) 在裂缝处去极化作用更强

25 当波长为 λ 的光线射入一分散体系, 其中分散相的半径为 r , 如 $\lambda < r$, 则会发生什么现象?

- (A) 反射 (B) 折射 (C) 散射 (D) 光吸收、反射和散射同时发生

- 26 以 Cd 为阴极电解 CdSO_4 溶液, 其阴极反应为 $\text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}}=1)+2e\rightarrow\text{Cd}(s)$, 该电极的还原电势为 -0.403V , 设 CdSO_4 溶液活度系数为 1, 已知氢的析出电势为 -0.414V , 则在阴极会发生
- (A) 同时析出氢与镉 (B) 只会析出氢 (C) 只会析出镉 (D) 无任何物质析出
- 27 某化学反应的半衰期 ($t_{1/2}$) 与反应物的起始浓度 (a) 无关, 则该反应为
- (A) 零级 (B) 二级 (C) 一级 (D) 不一定
- 28 根据碰撞理论, Arrhenius 公式中的指前因子的物理意义是:
- (A) 碰撞截面 (B) 反应分子发生碰撞的频率 (C) 有效碰撞分数 (D) 反应截面
- 29 在粘度较大的体系中, 自由基反应的反应速率
- (A) 不受体系粘度影响 (B) 与反应温度关系很小
- (C) 受扩散控制 (D) 与反应分子形成“遭遇对”的平衡常数无关
- 30 向相同浓度的 AgI 溶胶中分别加入 CsNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 或 NH_4NO_3 使之发生聚沉, 则用量最少的电解质为:
- (A) CsNO_3 (B) KNO_3 (C) NaNO_3 (D) NH_4NO_3

二、计算题和问答题 (共 90 分)

1 (13 分)

在 573.15K 时, 将 1mol Ne (可视为理想气体) 从 1000kPa 经绝热可逆膨胀到 100kPa 。求 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF 和 ΔG 。已知在 573.15K , 1000kPa 下 Ne 的摩尔熵 $S_m=144.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2 (10 分)

已知固体苯的蒸气压在 273.15K 时为 3.27kPa , 293.15K 时为 12.303kPa , 液体苯的蒸气压在 293.15K 时为 10.021kPa , 液体苯的摩尔蒸发热为 $34.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求

- (1) 303.15K 时液体苯的蒸气压;
- (2) 苯的摩尔升华热;
- (3) 苯的摩尔熔化热。

3 (10 分)

H , N 原子气体在 25°C 和 101325Pa 下的摩尔熵分别为多少?

已知电子基态简并度分别为 $g_{e,0}(\text{H})=2$, $g_{e,0}(\text{N})=4$, 电子只处于基态。

$m(\text{H})=1.0079\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $m(\text{N})=14.0096\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4 (8 分)

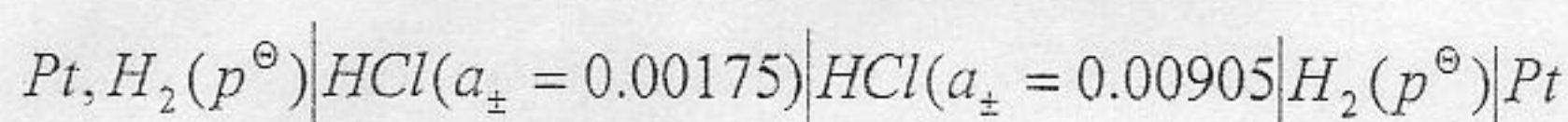
某油田向油井注水, 对水质要求之一是含氧量不超过 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 若河水温度为 293 K , 空气中含氧 21% , 293 K 时氧气在水中溶解的亨利常数为 $4.063 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。问 293 K 时用这种河水作为油井用水, 水质是否合格?

5 (10 分)

298 K 下, 浓度为 0.02 mol/kg 的一元酸 HA 的电离度为 0.075 , 计算其电离常数 K_a 。

6 (8 分)

以下电池在 293 K 时的电动势为 0.01356 V , 计算 H^+ 的迁移数。

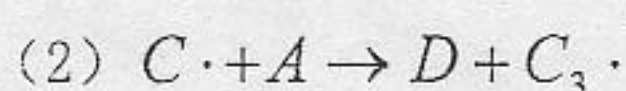
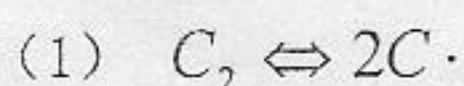


7 (9 分)

水和 0.05 mol/L 的阴表面活性剂 RSO_3Na 的水溶液的表面张力分别为 72.9 和 9.6 mN/m , 水在石蜡上的接触角为 111° , 该溶液在石蜡上的接触角为 62° , 计算吸附在石蜡-水界面上 RSO_3Na 的膜压力。

8 (7 分)

反应 $A = B + C_2$ 的反应历程如下:



其中 (2) 为慢反应, (1) 和 (3) 快速平衡反应, 写出其速率方程。

9 (5 分)

实验测定某固体的 $(\partial V / \partial T)_p = a + bp + cp^2$, 若将此固体在恒温下从 p_A 压缩到 p_B , 导出熵变 ΔS 的表达式。

10 (10 分)

阐述 DLVO 理论的要点, 并说明电解质与温度对溶胶稳定性的影响。

科目名称:

物理化学

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

1 B; 2 B; 3 D; 4 B; 5 D; 6 C; 7 C; 8 C; 9 A; 10 C;

11 C; 12 C; 13 A; 14 C; 15 A; 16 B; 17 C; 18 C; 19 A; 20 C;

21 B; 22 A; 23 D; 24 C; 25 D; 26 B; 27 C; 28 B; 29 C; 30 A.

二、计算题和问答题 (共 90 分)

1 (13 分)

[答] 因该过程为绝热可逆过程, 故 $Q=0$, $\Delta S=0$ (2 分)

$$T_2 = T_1 \exp[(R/C_{p,m}) \ln(p_2/p_1)] = 228.2 \text{ K} \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = -\Delta U = nC_{v,m}(T_1 - T_2) = 4.302 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U = -4.302 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = -7.171 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta F = \Delta U - nS_m(T_2 - T_1) = 45.45 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - nS_m(T_2 - T_1) = 42.58 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

2 (10 分)

$$\text{答: (1) } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{苯})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{10.02 \text{ kPa}} = \frac{34170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{293.15 \text{ K}} - \frac{1}{303.15 \text{ K}} \right)$$

$$p_2 = 15.91 \text{ kPa}$$

$$(2) \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus(\text{苯})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{12.303 \text{ kPa}}{3.27 \text{ kPa}} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus(\text{苯})}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273.15 \text{ K}} - \frac{1}{293.15 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus(\text{苯}) = 44.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus(\text{苯}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus(\text{苯}) - \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{苯}) = 9.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10 \text{ 分})$$

3 (10 分)

[答](1) 对 H 气体

$$m = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (1 \text{ 分})$$

$$V = 24.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$S_m^\ominus = R \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times V/L \right\} + (5/2)R + R \ln g_{e,0} \\ = 114.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

(2) 对 N 气体

$$m = 2.34 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (1 \text{ 分})$$

$$V = 24.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$S_m^\ominus = (5/2)R + R \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times V/L \right\} + R \ln g_{e,0} \\ = 155.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

4 (8 分)

[答] 亨利定律:

$$p_{\text{O}_2} = k_x x_{\text{O}_2}$$

$$x_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / k_x = 0.21 \times 101325 \text{ Pa} / 4.063 \times 10^9 \text{ Pa} \\ = 5.237 \times 10^{-6} \quad (2 \text{ 分})$$

在 1 m^3 水中

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + 10^3 \text{ kg} / 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ = 5.237 \times 10^{-6} \\ n_{\text{O}_2} = 0.2909 \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$$

 O_2 的质量为:

$$m_{\text{O}_2} = (0.2909 \text{ mol}) (0.032 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 9.31 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad (2 \text{ 分})$$

河水中: $9.31 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} > 1 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 含氧量超过规定标准, 不合格。 (2 分)

5 (10 分)



$$t=0 \quad m \quad 0 \quad 0$$

$$t=t_e \quad m(1-\alpha) \quad m\alpha \quad m\alpha$$

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 (0.02 \times \alpha)^2}{0.02 \times (1-\alpha)} \quad (4 \text{ 分})$$

$$I = \left[\frac{1}{2} (0.02 \times 1^2 + 0.02 \times 1^2) \times 0.075 \right] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/kg} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times \sqrt{1.5 \times 10^{-3}} = -1.97 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9556 \quad (3 \text{ 分})$$

$$K_a = \frac{0.9556^2 \times (0.02 \times 0.075)^2}{0.02 \times (1 - 0.075)} = 1.11 \times 10^{-4} \quad (1 \text{ 分})$$

6 (8 分)

$$E = E_c + E_j$$

$$E_j = E - E_c = 0.01356 + 0.0592 \times \lg(0.00175/0.00905) = -0.02869 \text{ (V)}$$

$$E_j = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = (2t_+ - 1) \times 0.0592 \lg \frac{0.00175}{0.00905}$$

$$t_+ = 0.8395$$

7 (9 分)

忽略 RSO_3Na 在气-液界面上的吸附

$$\gamma_{\text{石蜡/气}} - \gamma_{\text{石蜡/溶液}} = \gamma_{\text{溶液}} \cos 62^\circ = 9.6 \times 0.470 = 4.51 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{\text{石蜡/气}} - \gamma_{\text{石蜡/水}} = \gamma_{\text{水}} \cos 111 = 72.9 \times (-0.3575) = -26.06 \text{ mN/m}$$

$$\pi = \gamma_{\text{石蜡/水}} - \gamma_{\text{石蜡/溶液}} = 4.51 + 26.06 = 30.6 \text{ mN/m}$$

8 (7 分)

因 (2) 为决速步

$$r = k_2[A][C\cdot]$$

$$\text{由 (1) 得 } K = \frac{[C\cdot]^2}{[C_2]}, [C\cdot] = K[C_2]^{1/2}$$

$$r = k_2 K^{1/2} [A][C_2]^{1/2}$$

$$r = k[A][C_2]^{1/2}$$

9 (5 分)

[答] 因为 $(\partial V / \partial T)_p = -(\partial S / \partial p)_T$

$$\text{所以 } (\partial S / \partial p)_T = -(a + bp + cp^2)$$

(2 分)

$$\text{故 } \Delta S = \int_{p_A}^{p_B} (-a - bp - cp^2) dp$$

$$= -a(p_B - p_A) - (1/2)b(p_B^2 - p_A^2) - (1/3)c(p_B^3 - p_A^3)$$

$$= a(p_A - p_B) + (1/2)b(p_A^2 - p_B^2) + (1/3)c(p_A^3 - p_B^3)$$

(3 分)

10 (10 分) (本题只要将以下思想答出即可)

DLVO 理论要点: 胶体稳定性由胶粒之间的吸引作用和排斥作用决定。吸引能与粒子间距离和粒子的大小与特性有关。排斥能主要与粒子所带电荷的数目和粒子间距离, 表面电位分布等有关。

电解质影响: 加入电解质时降低了 ζ 电势, 胶粒间静电排斥作用下降而聚沉。其中: (1) 与胶粒带相反电荷 (反离子) 的离子价数越高, 聚沉越甚; (2) 反离子价数相同时, 聚沉能力取决于感胶离子序; (3) 同性离子价数越高, 电解质聚沉能力越低; (4) 有机化合物离子具有很强的聚沉能力; (5) 电解质浓度越高, 聚沉越甚。

温度影响: 温度升高时, 胶粒动能增加, 胶粒之间碰撞而结合的几率增加, 因而提高温度溶胶稳定性下降。