

考试科目：(901)物理化学(1)共 4 页

★★★★ 答题一律做在答题纸上，做在试卷上无效。★★★★

一、选择题：(20 小题，每题 3 分，共 60 分)

- 1、第一类永动机不能制造成功的原因是
(a) 能量不能创造也不能消灭 (b) 实际过程中功的损失无法避免
(c) 能量传递的形式只有热和功 (d) 热不能全部转换成功
- 2、封闭体系中，有一个状态函数保持恒定的变化途径是什么途径？
(a) 一定是可逆途径 (b) 一定是不可逆途径
(c) 不一定是可逆途径 (d) 体系没有产生变化
- 3、理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程
(a) 可以从同一始态出发达到同一终态
(b) 从同一始态出发，不可能达到同一终态
(c) 不能断定 (a)、(b) 中哪一种正确
(d) 可以达到同一终态，视绝热膨胀还是绝热压缩而定
- 4、某一反应在一定条件下的平衡转化率为 65.5%，当有催化剂存在时，其平衡转化率应当是_____。
(a) 大于 65.5% (b) 小于 65.5% (c) 等于 65.5% (d) 不确定
- 5、1000 g 水中加入 0.01 mol 的食盐，其沸点升高了 0.01 K，则 373.15 K 左右时，水的蒸气压随温度的变化率 dp/dT 为
(a) $1823.9 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ (b) $3647.7 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$
(c) $5471.6 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ (d) $7295.4 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$
- 6、在总压保持不变的情况下，当反应系统中加入不参与反应的惰性气体时，下列叙述中不正确的是：
(a) 使平衡常数改变，平衡发生移动
(b) 惰性气体的加入和减小反应系统总压的效果相同
(c) 对于 $\sum \nu_B > 0$ 的反应，增加惰性气体，反应正向移动
(d) 对于 $\sum \nu_B < 0$ 的反应，增加惰性气体，反应逆向移动
- 7、反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，在 973K 时，平衡常数 $K_p = 0.71$ ，当各物质的分压都为 0.9atm 时，反应的：
(a) $\Delta_r G_m < 0$ (b) $\Delta_r G_m > 0$
(c) $\Delta_r G_m = 0$ (d) $\Delta_r G_m < \Delta_r G_m^\ominus$
- 8、某反应速率系数与各基元反应速率系数的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$ ，则该反应的表现活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系为_____。

(a) $E_a = E_2 + 0.5E_1 - E_4$ (b) $E_a = E_2 + 0.5(E_1 - E_4)$

(c) $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{\frac{1}{2}}$ (d) $E_a = E_2 + E_1 - 2E_4$

9、根据光化当量定律_____：

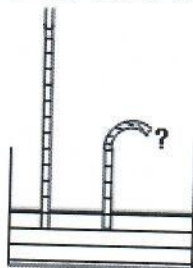
- (a) 在整个光化过程中，一个光子只能活化一个原子或分子
- (b) 在光化反应的初级过程中，一个光子活化 1mol 原子或分子
- (c) 在光化反应的初级过程中，一个光子活化一个原子或分子
- (d) 在光化反应的初级过程中，一爱因斯坦能量的光子活化一个原子或分子

10、常温下非极性有机液体的表面张力 $\gamma_{有}$ 与水的表面张力 $\gamma_{水}$ 的关系为_____。

- (a) $\gamma_{有} > \gamma_{水}$ (b) $\gamma_{有} < \gamma_{水}$
- (c) $\gamma_{有} = \gamma_{水}$ (d) 不能确定

11、有两根半径相同的玻璃毛细管插入水中，水面上升高度为 h ，其中一根在 $h/2$ 处使其弯曲向下，则水在此毛细管端的行为是_____。

- (a) 水从毛细管端滴下 (b) 毛细管端水面呈凸形弯月面
- (c) 毛细管端水面呈凹形弯月面 (d) 毛细管端水面呈水平面



12、“人工降雨”时用飞机在云中喷撒微小的 AgI 颗粒，这样做的目的是_____。

- (a) 使生成水珠所需的饱和蒸气压降低
- (b) 使 AgI 的溶解度增大
- (c) 使生成水珠所需的饱和蒸气压升高
- (d) 使水珠的凝固点降低

13、NaCl 水溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的迁移数为 t_+ 和 t_- ，则下列关系式中不正确的是：(其中 n 是单位体积中的离子数； r 是离子的迁移速率； Q 是离子输送的电量； Λ_m 是离子摩尔电导率)：

- (a) $t_+ = n_+ / (n_+ + n_-)$, $t_- = n_- / (n_+ + n_-)$ (b) $t_+ = r_+ / (r_+ + r_-)$, $t_- = r_- / (r_+ + r_-)$
- (c) $t_+ = Q_+ / (Q_+ + Q_-)$, $t_- = Q_- / (Q_+ + Q_-)$
- (d) $t_+ = \Lambda_{m,+} / (\Lambda_{m,+} + \Lambda_{m,-})$, $t_- = \Lambda_{m,-} / (\Lambda_{m,+} + \Lambda_{m,-})$

14、在不可逆情况下，电解池的阳极电位总是随电流密度的增加而：

- (a) 减小 (b) 不变
- (c) 增大 (d) 无关

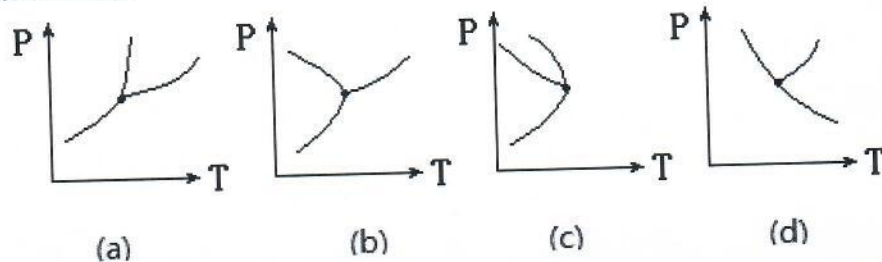
15、电解质溶液导电：

- (a) 主要靠自由电子的运动，也可能有离子的运动
- (b) 主要靠离子的运动，也可能有自由电子的运动
- (c) 只能靠离子的运动，而没有自由电子的运动
- (d) 靠自由电子在正、负离子间产生的变换作用

16、当 A 与 B 两种组分形成完全互溶的液态混合物，由于 A 与 B 的分子间能形成氢键，则该体系能出现：

- (a) 最高共沸点 (b) 最低共沸点
(c) 沸点在 A、B 两纯物质的沸点之间 (d) 无法判定。

17、某物质由固态变成液态再变成气态这些过程都是吸热过程，且其密度逐渐减小，则此物质的 P-T 图最可能的图形是：



18、已知二级反应半衰期 $t_{1/2}$ 为 $1/(k_2 c_0)$ ，则反应掉 1/4 所需时间 $t_{1/4}$ 应为_____。

- (a) $2/(k_2 c_0)$ (b) $1/(3k_2 c_0)$
(c) $3/(k_2 c_0)$ (d) $4/(k_2 c_0)$

19、某二级反应，反应物消耗 1/3 需时间 10min，若再消耗 1/3 还需时间为_____。
(a) 10min (b) 20min (c) 30min (d) 40min

20、如果某反应的 $\Delta_r H_m = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则活化能值_____。

- (a) $E_a \neq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (b) $E_a \geq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(c) $E_a \leq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (d) 都可以

计算题：(共 7 小题，合计 90 分)

二、(15 分)

计算 1mol 单原子理想气体在恒温下经历下列过程中的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。已知始态体积为 10 dm^3 ，终态体积为 20 dm^3 ，始态为 100°C 。

- (1) 可逆膨胀；
- (2) 在外压恒定为气体终态的压力下膨胀；
- (3) 向真空膨胀；
- (4) 比较这三个过程的功和 ΔU 。比较的结果说明什么？

三、(15 分)

已知冰和水的恒压摩尔热容分别是 37.6 和 $75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， 0°C 时，常压下冰的熔化热为 $6020 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 求常压、 -10°C 时，1 mol 冰变为 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 ΔG (计算时忽略压力对凝聚相焓和熵的影响)；(2) -10°C 时冰和水的饱和蒸汽压之比是多少？

四、(10 分)

已知理想气体任意组分气体化学势公式为 $\mu_{\text{B}(\text{g})} = \mu_{\text{B}(\text{g})}^\ominus + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^\ominus}$ (p_{B} 为物质 B 在气体混合物中的分压)，利用拉乌尔定律推导常压下，理想液体混合物化学势的公式 $\mu_{\text{B}(\text{l})} = \mu_{\text{B}(\text{l})}^\ominus + RT \ln x_{\text{B}}$ ，并写出其标准态的定义。

五、(15分)

用热分析法测得对二甲苯和间二甲苯的步冷曲线转折点如下表所示:

$x(\text{间二甲苯})$	$x(\text{对二甲苯})$	第一转折点/ $^{\circ}\text{C}$	最低共熔点/ $^{\circ}\text{C}$
1.00	0	-47.9	—
0.90	0.10	-50	-52.8
0.87	0.13	-52.8	-52.8
0.30	0.70	-4	-52.8
0	1.00	13.3	—

(1) 绘制对二甲苯和间二甲苯的熔点-组成图;

(2) 若有 100 kg 含对二甲苯的摩尔分数为 0.70 的溶液由 10°C 冷至 -15°C 时, 能析出对二甲苯多少 kg?

(3) 指出各区的平衡相及自由度。

六、(10分)

在 25°C 时用铜片作阴极, 石墨作阳极, 对中性 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CuCl_2 溶液进行电解。问在阴极上首先析出什么物质? 已知氢在铜电极上的超电势为 0.584V 。又问在阳极上析出什么物质? 已知氧气在石墨电极上的超电势为 0.896V 。假定氯气在石墨电极上的超电势可忽略不计, 溶液中各离子的活度系数均为 1。已知 $E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{V}$, $E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-})=1.36\text{V}$, $E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^{-})=0.401\text{V}$ 。

七、(10分)

用活性炭吸附 CHCl_3 时, 0°C 时的最大吸附量为 $93.8\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 。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 $82.5\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, 若 CHCl_3 在活性炭上的吸附满足朗缪尔吸附等温式, 试计算:

(1) 0°C 时, CHCl_3 在活性炭上的吸附系数 b ;

(2) 0°C 时, CHCl_3 分压力为 $6.67\times 10^3\text{Pa}$ 时的平衡吸附量。

八、(15分)

某药物的分解为一级反应, 速率系数与温度的关系为:

$$\ln(k/\text{h}^{-1}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.400$$

(1) 求该反应的活化能和 30°C 时的速率系数;

(2) 基于此药物分解 30% 即无效, 问在 30°C 保存, 有效期为多少?

(3) 欲使有效期延长到 2 年以上, 保存温度不能超过多少? (1 年按 365 天计算)