

# 重庆大学 1993 年研究生入学考试试题

一、选择填空：在下列个题中选择一个或一个以上的正确答案。

1. 下列公式中，哪些公式只能用于理想气体体系（ ）

a.  $\Delta U = Q - W$ ; (b)  $\Delta H = Q_p$ ; (c)  $\frac{d \ln K_f}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ ; (d)  $\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = R$

2. 在一定温度下，将一个大水滴分散成许多小水滴。保持不变的性质是（ ）

比表面与总表面积；(b) 表面张力  $\sigma$ ；(c) 饱和蒸气压；(d) 对玻璃的润湿性；

3. 化学反应： $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$ ，在绝热恒容下发生，初始温度为 298K。  $\Delta H_f^\circ(HCl_{(g)}298) = -92.30KJ \cdot mol^{-1}$ 。对此反应过程正确的应是（ ）

a.  $\Delta U=0, \Delta H>0, \Delta S>0$ ; (b)  $\Delta U=0, \Delta H<0, \Delta S>0$ ;

(c)  $Q<0, \Delta S>0, \Delta G<0$ ; (d)  $\Delta H>0, W=0, \Delta F>0$

4. 用  $\Delta G \leq 0$  作判据，判断变化过程的方向和限度时，适用于（ ）

a. 恒温恒压下的化学反应过程； B 封闭体系恒温恒压不作非体积功的过程；

b. C 恒温恒压下的相变过程； D 恒温恒压下电池放电过程；

5. 亨利定律公式  $P_i = kx_i$  中，亨利常数 k 的意义是（ ）

(a) 仅为比例常数； (b) 组分 I 处于纯态时的蒸气压；

(c) 组分 i 在  $x_i=1, p_i=k$  即服从亨利定律的假想纯态的蒸气压；

(d) 组分 i 在  $m_i=1mol \cdot kg^{-1}$  的假想态的蒸气压；

6. 当液-气界面张力  $\sigma_{l-g}$  一定，固-气界面和固-液界面张力的相对大小是  $\sigma_{s-g} < \sigma_{s-l}$  时（ ）

A 液体不润湿固体是自发自过程； B 液体润湿固体是自发自过程；

C 气体润湿固体是自发自过程； D 气体不润湿固体是自发自过程；

7.  $\phi_{M|H_2}$ 、 $\phi_{M|H_2}^\circ$  任意简单金属电极的界面电位差与电极电势；  $\phi_{H_2|H^+}$ 、 $\phi_{H_2|H^+}^\circ$  是标准氢电极的界面电位差与电极电势；  $\epsilon_{M/Pt}$  为金属 M 与 Pt 间的接触电势。下述关系式正确的是（ ）

(a)  $\phi_{M|H_2} = \phi_{M|H_2}^\circ$ ; (b)  $\phi_{M|H_2} = \phi_{M|H_2}^\circ - \phi_{H_2|H^+}^\circ + \epsilon_{M/Pt}$ ;

(c)  $\phi_{M|H_2} = \phi_{M|H_2}^\circ - \phi_{H_2|H^+}^\circ$ ; (d)  $\phi_{M|H_2} = \phi_{H_2|H^+}^\circ - \phi_{M|H_2}^\circ$ ;

8. 公式  $\Delta U = Q_V$  和  $\Delta U = Q_V - \int_1^2 p dV$  （ ）

A 前者适用于理想气体，后者适用于凝聚体系；

B 两公式都只适用于简单状态变化的等容过程；

C 前者适用于封闭体系不作非体积功的等容过程，后者只适用于封闭体系简单状态变化的等容过程；

D 两公式都适用于等温等容的化学反应过程。

9. 理想气体向真空膨胀, 压力由  $P_1$  变化到  $P_2$  ( )

- 因为过程的  $\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) < 0$ , 所以是自发过程;
- 因为过程的  $\Delta F = nRT \ln(P_2/P_1) < 0$ , 所以是自发过程;
- 因为过程体系熵变  $\Delta S_{\text{体}} = nR \ln(P_1/P_2)$ , 所以是自发过程;
- 因为过程的  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ , 所以是自发过程;
- 过程的  $\Delta S_{\text{环}} = 0$ 。

10. 对 1mol 理想气体,  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$  应是 ( )

- (a)  $R/V$ ; (b)  $R$ ; (c)  $-R/P$ ; (d)  $R/T$ 。

## 二、填空

- 理想气体反应体系的平衡常数有  $K_p, K_c, K_x$  和  $K_n$ 。它们的相互关系是:  $K_p = K_c$  ( ),  $K_p = K_x$  ( ),  $K_p = K_n$  ( )。与标准反应自由能具有函数关系  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  时平衡常数只能是 ( )。
- $X_i, P_i$  分别是理想溶液中组分  $i$  的 摩尔分数与平衡分压  $P_i^0$  是纯  $i$  液态的饱和蒸气压。则  $p_i =$  ( )。根据相平衡规律, 溶液中组分  $i$  的化学势与其气相化学势的关系是:  $u_i(l) = u_i(g) =$  ( )。若以  $u_i^0(t, p)$  表示组分  $i$  标准态时的化学势, 则  $u_i(l) = u_i^0(t, p) +$  ( )。组分  $i$  的标准态是 ( ),  $u_i^0(T, p) =$  ( )。
- 电解质溶液的电导  $L$  是其电阻  $R$  的倒数, 即  $L =$  ( )。比电导是  $\bar{L}$  指当电极面积  $A = 1\text{m}^2$ , 两极间的距离  $l = 1\text{m}$ , 其间放置了 ( ) 电解质溶液时所具有的电导; 摩尔电导  $\lambda$ , 指的是把含有 ( ) 的电解质溶液置于相距为  $1\text{m}$  的两个平行电极之间所表现出的电导。极限摩尔电导  $\lambda_0$  是电解质溶液浓度  $c$  ( ) 时的摩尔电导。  $\lambda, c, \bar{L}$  间的关系为  $\lambda =$  ( )。
- 气体分子被固体表面吸附后混乱度减小了, 吸附过程的  $\Delta S < 0$ 。恒温恒压下固体表面吸附气体分子是自发自过程, 所以  $\Delta G$  ( )。吸附过程焓变  $\Delta H$  与吸附热  $Q$  的关系应是  $\Delta H$  ( )  $Q$ , 吸附是 ( ) 热过程。
- 零级反应反应物浓度  $C$  与反应时间  $t$  的函数关系是 ( )。一级反应的半衰期  $t_{1/2} =$  ( ); 只有一种反应物的二级反应的速度常数  $k =$  ( )。

## 三、按要求完成下述二题

1. 电池 I:  $\text{Pt}, \text{H}_2(P_1) | \text{HCl}(a_{\pm})_1 | \text{AgCl}(s), \text{Ag}$

电池 II:  $\text{Pt}, \text{H}_2(P_2) | \text{HCl}(a_{\pm})_2 | \text{AgCl}(s), \text{Ag}$

若  $P_1 = P_2 = P_{\text{H}_2}$ ,  $(a_{\pm})_1 < (a_{\pm})_2$ ,  $E_1, E_2$  为两电池电动势。

要求: (1) 分别写出电池 I 与 II 的电池反应及电动势的奈恩斯特公式, 并比较  $E_1$  与  $E_2$  的大小。

(2) 将 I, II 电池并联, 写出并联电池的电池符号, 标明正、负极。(这里的并联, 仅指两电极正极相连接)

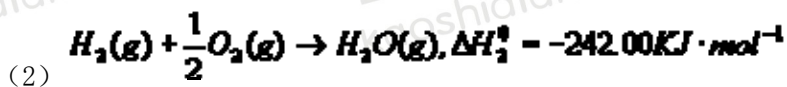
(3) 写出并联电池的电池反应, 判断并联电池属何种类型。

(4) 写出并联电池电动势  $E$  与  $(a_{\pm})_1, (a_{\pm})_2$  的函数式。

2. 以多相反应:  $2\text{FeO(s)} = 2\text{Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g})$  为例, 根据标准反应自由能  $\Delta G^\circ$  与平衡常数  $K_p$  的函数关系式  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  说明  $\text{FeO(s)}$  的分解压  $p_{\text{O}_2}$  愈大, 则  $\text{FeO(s)}$  愈不稳定; 分解压  $p_{\text{O}_2}$  愈小, 则  $\text{FeO(s)}$  愈稳定。

#### 四、

1. 已知  $25^\circ\text{C}$  是下列反应的标准等压热效应:



求 (1) 自由基  $\text{OH}(\text{g})$  的键焓 (即  $\text{O-H}$  键焓);

(2) 水分子  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中第一个  $\text{O-H}$  键的键平均键焓;

(3) 水分子  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  中第一个  $\text{O-H}$  键的键平均键焓之和;

2. 有人在  $P=0.8026 \text{ atm}$  的高原地区, 与  $25^\circ\text{C}$  是利用电池:



测得未知溶液所构成电池的电动势  $E$  值。然后用他以前在  $P=1 \text{ atm}$ ,  $25^\circ\text{C}$  时绘制的  $E \sim \text{pH}$  标准曲线, 查得此未知液的  $\text{pH}=3.749$ 。已知当量甘汞电极的电极电动势  $\psi_{\text{甘汞}}=0.280 \text{ (V)}$ 。

求 (1) 写出利用上述电池求  $\text{pH}$  的数学式;

(2) 未知溶液真实的  $\text{pH}$  值应是多少?

#### 五、

理想气体反应:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ , 平衡时气相混合物的密度在  $288\text{K}$ ,  $1 \text{ atm}$  时为  $\rho^1=3.62 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1}$ ;

在  $348\text{K}$ ,  $1 \text{ atm}$  时为  $\rho^2=1.84 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1}$ 。 $\text{N}_2\text{O}_4$  的摩尔质量  $M_{\text{N}_2\text{O}_4}=92 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。离解反应的  $\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i} = 0$ 。

1. 写出  $N_2O_4$  的平衡离解度  $\alpha$  与平衡气相密度  $\rho$  以及温度  $T$  的函数式;
2. 求 288K 和 348K 是  $N_2O_4$  离解反应的平衡常数  $K_{p288}$  和  $K_{p348}$ ;
3. 求上述反应的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ 。

## 六、

某有机化合物 A, 在酸的催化下发生水解反应。当 50°C 时在 pH=5 的溶液中进行时, 其半衰期  $t_{1/2}=69.3\text{min}$ , 在 pH=4 的溶液中进行时, 其半衰期  $t_{1/2}=6.93\text{min}$ , 且知在两个 pH 值的条件下

$t_{1/2}$  均与 A 的初始浓度无关。设反应的速度方程为:  $-\frac{dC_A}{dt} = k_f C_A^\alpha C_H^\beta$ 。式中  $C_H$  为酸的浓度, 其单位是: 摩尔  $\cdot$  升 $^{-1}$ 。

1. 试推证  $\alpha=1$ ,  $\beta=1$ ;
2. 求 50°C 时速度常数  $k_f$  的值, 并注明其单位;
3. 求 50°C 时在 pH=3 的水溶液中, A 水解 80% 需多少时间?

## 七、

有 A, B 二金属单质, 纯 A 的熔点为 850°C, 纯 B 的熔点为 800°C。含 A20% (质量百分数) 的二组分体系在 500°C 时发生共晶转变, 析出纯 B 固体及固态化合物  $A_2B_3$ ; 含 A80% 的二组分体系在 600°C 时亦发生共晶转变, 析出纯 A 固体及固体  $A_2B_3$ 。已知化合物  $A_2B_3$  的熔点是 750°C, 其组成是含 A60%, 含 B40%。试粗略绘出 A, B 二组分体系的固-液平衡相图, 并标出个相区中的平衡共存相。所需坐标如右所示。

