

物理化学(下册)复习、练习题

2014 年 5 月

选择题部分:

电化学

1. 下列关于电解质溶液导电能力的叙述不正确的是:
(a) 随离子浓度(从零开始)增大先增大后减小
(b) 与离子大小成正比
(c) 与离子运动速度成正比
(d) 与离子电荷成正比
2. 描述电极上通过的电量与已发生电极反应的物质的量之间的关系的是:
(a) 欧姆定律
(b) 离子独立运动定律
(c) 法拉第定律
(d) 能斯特定律
3. 下列化合物的极限摩尔电导率能从摩尔电导率对 $m^{1/2}$ 作图外推到 $m=0$ 时而求得的是:
(a) CH_3COOH
(b) HCOOH
(c) CH_3COONa
(d) NH_4OH
4. 用电导仪测未知溶液的电导, 将一定浓度的标准 KCl 溶液注入电导池中进行测定, 其目的是:
(a) 做空白试验
(b) 校正零点
(c) 求电导池常数
(d) 作工作曲线
5. 醋酸的极限摩尔电导率数值是根据下列何种方法得到的:
(a) D-H 极限公式
(b) Kohlrausch 经验公式外推值
(c) 离子独立运动定律
(d) 实验直接测得
6. (1) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(a_1) \parallel \text{CuSO}_4(a_2) \mid \text{Cu}$
(2) $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p) \mid \text{HCl}(m) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$
(3) $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{HCl}(m) \mid \text{H}_2(2p^\ominus) \mid \text{Pt}$
(4) $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p) \mid \text{HCl}(a_1) \parallel \text{HCl}(a_2) \mid \text{H}_2(p) \mid \text{Pt}$ 。上述电池中, 属于浓差电池的是:
(a) (1)(2)
(b) (3)(4)
(c) (2)(3)
(d) (1)(4)
7. 电解下列四种物质水溶液, 哪个产物与众不同:
(a) H_2SO_4 水溶液
(b) NaOH 水溶液
(c) HCl 水溶液
(d) KOH 水溶液
8. 在一定温度下稀释电解质溶液, 电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 将怎样变化?
(a) κ 增大, Λ_m 减小
(b) κ 增大, Λ_m 增大

- (c) κ 变化不一定, Λ_m 增大 (d) κ 先增大后减小, Λ_m 增大

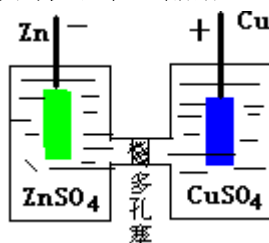
9. 下列关于摩尔电导率的说法, 哪个是最为正确的:

- (a) 摩尔电导率是在两电极之间放入含 1mol 电荷的电解质溶液的电导率
 (b) 摩尔电导率就是 1m^3 溶液中含 1mol 电解质溶液的电导率
 (c) 根据 $\Lambda_m = \kappa / c$, 说明 Λ_m 与 c 成反比, 溶液的浓度愈小, 摩尔电导率愈大
 (d) 引进摩尔电导率概念的最大好处是排除了离子多少对溶液导电能力的影响

10. 在浓度为 m 的 FeCl_3 溶液中, FeCl_3 的活度 a 为:

- (a) $(\gamma_{\pm})^2(m/m^{\ominus})^2$ (b) $4\gamma_{\pm}(m/m^{\ominus})$
 (c) $9(\gamma_{\pm})^4(m/m^{\ominus})^4$ (d) $27(\gamma_{\pm})^4(m/m^{\ominus})^4$

11. 就如图所示的电池, 下列说法中正确的是:



- (a) 该电池由 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ 电极和 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ 电极组成
 (b) 该电池由 Cu 电极和 Zn 电极及电解质溶液组成
 (c) 该电池阴极反应为 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
 (d) 该电池的符号是 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(a_1) | \text{CuSO}_4(a_2) | \text{Cu}$

12. 能测定水的离子积 K_W (反应: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$) 的电池是:

- (a) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$ (b) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt}$
 (c) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$ (d) $\text{Pt} | \text{H}_2\text{O} | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$

13. 反应 $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cu}$, 所对应的电池表示应为:

- (a) $\text{Fe}(\text{s}) | \text{FeCl}_3(m_1) || \text{CuSO}_4(m_2) | \text{Cu}(\text{s})$
 (b) $\text{Cu}(\text{s}) | \text{CuSO}_4(m_2) || \text{FeCl}_3(m_1) | \text{Fe}(\text{s})$
 (c) $\text{Cu}(\text{s}) | \text{FeCl}_3(m_2) || \text{CuSO}_4(m_1) | \text{Fe}(\text{s})$
 (d) $2\text{Fe}(\text{s}) | 2\text{FeCl}_3(m_1) || 3\text{CuSO}_4(m_2) | 3\text{Fe}(\text{s})$

14. 某电池在等温和标准压力下的可逆放电过程中 $Q_r = -100\text{J}$, 则焓变

- (a) $\Delta H = 100\text{J}$ (b) $\Delta H = 0$
 (c) $\Delta H > -100\text{J}$ (d) $\Delta H < -100\text{J}$

15. 对于电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{NaOH}(0.01\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(p^{\ominus}) | \text{Pt}$ 其电极电位和电池电动势可表

示为:

$$(1) E = E^\ominus (\text{O}_2/\text{OH}^-) - (RT/F) \ln[a(\text{OH}^-)/a^{1/4}(\text{O}_2)]$$

$$(2) E_{\text{左}} = E^\ominus (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) - (RT/F) \ln[a^{1/2}(\text{H}_2) a(\text{OH}^-)]$$

$$(3) E_{\text{左}} = E^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) - (RT/F) \ln[a^{1/2}(\text{H}_2)/a(\text{H}^+)]$$

$$(4) E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$

上述表示中

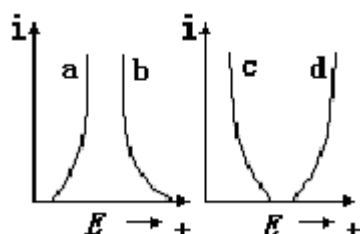
(a) (1) 的表示式不对

(b) (2) 的表示式不对

(c) (3) 的表示式不对

(d) 四种表示式都可以

16. 下图所示的极化曲线中, a, b, c, d 所代表的极化曲线如表所示, 其中正确的一组是:



	原电池		电解池	
	阴极(+)	阳极(-)	阴极	阳极
(a)	a	b	c	d
(b)	b	a	c	d
(c)	c	d	a	b
(d)	d	c	b	a

17. 对于 Tafel 公式的理解, 错误的是:

(a) Tafel 公式是电化学极化时, 过电位与电流密度关系式。

(b) 当极化电流很小时, 该公式不适用。

(c) Tafel 公式仅适用阴极电化学极化时过电位与电流密度关系。

(d) Tafel 公式也适用于阳极电化学极化时过电位与电流密度关系。

18. 已知 Cu 的二种氧化态在水溶液中转化时, 电势间关系: Cu^{2+}



(a) Cu^{2+} 大, Cu^+ 小

(b) Cu^{2+} 小, Cu^+ 大

(c) 两者稳定性相同

(d) 无法比较稳定性大小

19. 一个电池反应确定的电池, E 值的正或负可以用来说明:

(a) 电池是否可逆

(b) 电池反应是否已达平衡

(c) 电池反应自发进行的方向

(d) 电池反应的限度

20. 常用韦斯登电池作为标准电池, 主要原因是:

- (a) 电动势大
- (b) 电动势稳定
- (c) 电动势与温度的关系已有精确公式
- (d) 寿命长, 不必经常更换电解液, 使用的温度范围大

21. I 代表离子强度, m 代表电解质质量摩尔浓度, 下列关系中不正确的是:

- (a) 1-1 型电解质, $I=m$
- (b) 1-2 型电解质, $I=3m$
- (c) 1-3 型电解质, $I=5m$
- (d) 2-3 型电解质, $I=15m$

22. 盐桥的作用是:

- (a) 降低电池的内阻
- (b) 减小液体接界电势
- (c) 完全消除液体接界电势
- (d) 提高电池电动势

23. 下列对铁表面防腐方法中属于"阴极保护"的是:

- (a) 表面喷漆
- (b) 电镀
- (c) Fe 表面上镶嵌 Zn 块
- (d) 加缓蚀剂

动力学选择题:

24. 反应 $A + 2B \rightarrow 3D$ 的反应速率 $-\frac{dc_A}{dt}$ 等于_____。

- (a) $-2 \frac{dc_B}{dt}$
- (b) $-3 \frac{dc_D}{dt}$
- (c) $\frac{1}{2} \frac{dc_D}{dt}$
- (d) $-\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt}$

25. 基元反应的分子数_____。

- (a) 可以是 0,1,2,3
- (b) 只能是 1,2,3 这三个正整数
- (c) 可以是小于 1 的数
- (d) 正数,负数和零都可以

26. 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应的半衰期与反应物初始浓度_____。

- (a) 成正比
- (b) 成反比
- (c) 平方成反比
- (d) 无关

27. 一级反应的浓度与时间的线性关系是_____。

- (a) $c_A \sim t$
- (b) $\ln c_A \sim t$
- (c) $\frac{1}{c_A} \sim t$
- (d) 以上均不成立

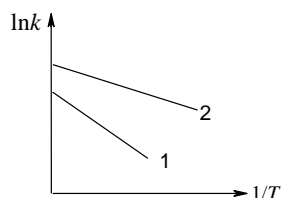
28. 阿仑尼乌斯经验式适用于_____。

- (a) 基元反应
- (b) 基元反应和大部分非基元反应

- (c) 对峙反应 (d) 所有化学反应。
29. 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
30. 确定复杂反应的速率方程, 若可用稳态近似法处理, 则必须具备的条件是_____。
- (a) 可逆反应快速达到平衡
(b) 中间产物很活泼, 反应稳定时 $d[\text{中间物}]/dt \approx 0$
(c) 决速步在最后 (生成最终产物的一步)
(d) 中间产物一定为自由基或自由原子
31. 对于链反应, 下面说法不正确的是_____。
- (a) 链反应的共同步骤为: 链的引发、传递及终止三步
(b) 支链反应在一定条件下可引起爆炸
(c) 链反应的速率可用稳态近似法和平衡态近似法处理
(d) 链反应的速率极快, 反应不需要活化能
32. 碰撞理论中的 E_c 和阿累尼乌斯公式中的 E_a 相比_____。
- (a) $E_c > E_a$ (b) $E_c < E_a$ (c) $E_c = E_a$ (d) 不能比较
33. 关于马鞍点和反应轴的各种说法中正确的是_____。
- (a) 马鞍点是势能面上的最高点
(b) 马鞍点是最佳反应通过反应路程上的最高点
(c) 一个实际反应进行时, 只有在马鞍点才能形成活化络合物
(d) 各种反应途径比较, 在马鞍点的活化络合物最不稳定
34. 某光化学反应的量子效率很大, 可能的原因是_____。
- (a) 反应吸收光能力强 (b) 次级反应是连串反应
(c) 反应活化能大 (d) 反应温度系数大
35. 下面关于催化剂特征的描述, 不正确的是_____。

- (a) 催化剂不能实现热力学上不可能进行的反应
- (b) 催化剂在反应前后,其化学性质和物理性质皆不变
- (c) 催化剂不能改变平衡常数
- (d) 催化剂只能缩短反应达到平衡的时间,而不能改变平衡状态

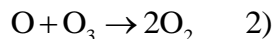
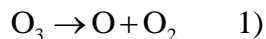
36. 两个反应 $\ln k \sim 1/T$ 的图如下所示



在相同温度下, 它们的活化能与指前因子的关系是_____。

- (a) $A_1 > A_2, E_1 > E_2$
- (b) $A_1 < A_2, E_1 < E_2$
- (c) $A_1 < A_2, E_1 > E_2$
- (d) $A_1 > A_2, E_1 < E_2$

37. 已知臭氧分解反应 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 的反应机理如下:



请指出这个反应对 O_3 而言可能是_____。

- (a) 零级反应
- (b) 一级反应
- (c) 二级反应
- (d) 三级反应

38. 根据活化络合物理论, 液相分子重排反应之活化能 E_a 和活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 之间的关系是_____。

- (a) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$
- (b) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - RT$
- (c) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + RT$
- (d) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus / RT$

39. 已知某反应随温度升高平衡正向移动, 则该反应_____。

- (a) 正逆反应的活化能相等
- (b) 正反应的活化能大
- (c) 逆反应活化能大
- (d) 反应物系数和大于产物系数和

40. 某双分子反应的速率系数为 k ，根据阿伦尼乌斯公式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ ，若指前因子的实验值很小，则说明_____。

- (a) 表观活化能很大 (b) 活化熵有绝对值较大的负值
(c) 活化熵有较大的正值 (d) 活化焓有绝对值较大的负值

41. 在描述一级反应的下述说法中，不正确的是_____。

- (a) $\ln c$ 对时间 t 作图得一条直线
(b) 半衰期与反应物起始浓度成反比
(c) 同一反应消耗反应物的百分数相同时，所需的时间相等
(d) 速度系数的单位是 $(\text{时间})^{-1}$

42. 反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$ ，则反应_____。

- (a) 是二分子反应 (b) 是二级反应但不一定是二分子反应
(c) 不是二分子反应 (d) 是对 A、B 各为一级的二分子反应

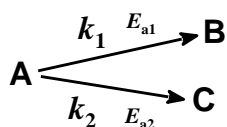
43. 某反应物反应掉 $7/8$ 所需的时间恰好是它反应掉 $1/2$ 所需时间的 3 倍，则该反应的级数是_____。

- (a) 零级 (b) 一级反应
(c) 二级反应 (d) 三级反应

44. 对于气相基元反应，下列条件：(1)温度降低；(2)活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 越负；(3)活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m$ 越负；(4)分子有效碰撞直径越大。能使反应速率变大的条件是_____。

- (a) (2)(4) (b) (3)(4)
(c) (2)(4) (d) (1)(2)(4)

45. 已知平行一级反应



且知 $E_{a1} < E_{a2}$ ，为提高产物 B 的产率，应采取的措施为_____。

- (a) 提高温度 (b) 降低温度
(c) 增加反应物 A 的浓度 (d) 增加反应时间

表面及胶体题目：

46. 一定温度下，由微小液滴聚集成大液滴的过程，下列表述正确的是_____。

- (a) 表面自由能降低 (b) 表面积增大
(c) 蒸气压增加 (d) 体积减少

47. 对于大多数纯液体而言，一定压力下表面张力随温度的变化率_____

- (a) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p > 0$ (b) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p < 0$
(c) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = 0$ (d) 无法确定

48. 一定温度下，微小固体颗粒在水中的溶解度_____。

- (a) 与颗粒大小成正比 (b) 与颗粒大小无关
(c) 随表面张力增大而增大 (d) 与固体密度成正比

49. 高分散的固体微粒表面吸附气体后,体系的表面能

- (a) 升高 (b) 降低 (c) 不变 (d) 需要具体计算

50. 已知两种气体 1 及 2 在固体表面上发生混合吸附，若固体表面是均匀的，则气体 1 及 2 在固体表面的覆盖率 θ_1 , θ_2 与气相平衡压力 p_1, p_2 的关系为_____。

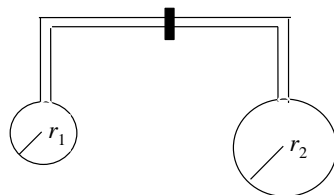
- (a) $\theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}$ $\theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}$
(b) $\theta_1 = \frac{b_1^{1/2} p_1^{1/2}}{1 + b_1^{1/2} p_1^{1/2} + b_2^{1/2} p_2^{1/2}}$ $\theta_2 = \frac{b_2^{1/2} p_2^{1/2}}{1 + b_1^{1/2} p_1^{1/2} + b_2^{1/2} p_2^{1/2}}$
(c) $\theta_1 = \frac{b_1^{1/2} p_1^{1/2}}{1 + b_1^{1/2} p_1^{1/2} + b_2 p_2}$ $\theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1^{1/2} p_1^{1/2} + b_2 p_2}$
(d) $\theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1^{1/2} p_1^{1/2} + b_2 p_2}$ $\theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1^{1/2} p_1^{1/2} + b_2 p_2}$

51. 在水中加入肥皂液后，将发生_____。

- (a) $\frac{d\gamma}{d\alpha} < 0$ 正吸附 (b) $\frac{d\gamma}{d\alpha} < 0$ 负吸附
(c) $\frac{d\gamma}{d\alpha} > 0$ 正吸附 (d) $\frac{d\gamma}{d\alpha} > 0$ 负吸附

52. 已知如下图所示，玻璃管两端各有一大小不等的肥皂泡，中间用活塞相连，打开活塞后_____。

- (a) 两泡的大小保持不变 (b) 两泡均变小
(c) 大泡变小, 小泡变大 (d) 小泡变小, 大泡变大



53. 多孔固体表面易吸附水蒸气, 而不易吸附氧气、氮气, 主要原因是_____。

- (a) 水蒸气分子量比 O_2 、 N_2 小
(b) 水蒸气分子的极性比 O_2 、 N_2 要大
(c) 水蒸气的凝聚温度比 O_2 、 N_2 高
(d) 水蒸气在空气中含量比 O_2 、 N_2 要少

54. 用非离子型表面活性物质作乳化剂制备 W / O 型乳状液, 在外电场作用下, 分散相粒子_____。

- (a) 向正极移动 (b) 向负极移动
(c) 不作定向运动 (d) 静止不动

55. 雾属于分散系统, 其分散介质是_____

- (a) 液体 (b) 气体
(c) 固体 (d) 气体或固体

56. 对溶胶的以下描述中, 不正确的是_____

- (a) 均相系统 (b) 多相系统
(c) 热力学上属不稳定系统 (d) 动力学上属稳定系统

57. 对于 AgI 的水溶胶, 当以 KI 为稳定剂时, 其结构式可以写成

$[(AgI)_m \cdot nI^-, (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$, 则被称为胶粒的是指_____

- (a) $(AgI)_m \cdot nI^-$ (b) $(AgI)_m$
(c) $[(AgI)_m \cdot nI^-, (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$ (d) $[(AgI)_m \cdot nI^-, (n-x)K^+]^{x-}$

59. 溶胶扩散的主要原因是_____

- (a) 胶粒与反离子的静电作用 (b) 粒子带电
(c) 分散相分子热运动 (d) 分散介质分子热运动

60. 一个烧杯中, 盛有某种溶胶 $20 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, 如使其聚沉, 至少需浓度为 1000 mol m^{-3} 的 NaCl 溶液 $20 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, 或浓度为 1 mol m^{-3} 的 Na_2SO_4 溶液 $100 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, 由这些数据得出的结论是_____

- (a) 溶胶带正电, NaCl 的聚沉值比 Na_2SO_4 的聚沉值小
- (b) 溶胶带负电, NaCl 的聚沉值比 Na_2SO_4 的聚沉值大
- (c) 溶胶带正电, NaCl 的聚沉值比 Na_2SO_4 的聚沉值大
- (d) 溶胶带正电, NaCl 的聚沉能力比 Na_2SO_4 的聚沉能力强

61. 溶胶的稳定性与温度的关系是_____

- (a) 随温度升高而增加
- (b) 随温度升高而降低
- (c) 随温度升高先增加后下降
- (d) 与温度无关

62. 发生电渗现象时, 某一液体介质运动的方向主要决定于_____

- (a) 介质运动的速度
- (b) 多孔固体的本性
- (c) 外电场强度
- (d) 多孔固体的吸附能力

63. 某液体在毛细管中呈凹球面, 原因是_____。

- (a) 液体能够润湿毛细管壁
- (b) 液体的表面张力较大
- (c) 液体的温度较高
- (d) 附加压力 Δp 较大

- (a) $g = 3$
- (b) $g = 4$
- (c) $g = 5$
- (d) $g = 6$

相平衡部分

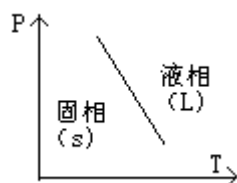
64. 相图与相律之间是什么关系?

- (a) 相图由相律推导得出
- (b) 相图由实验结果绘制得出, 相图不能违背相律
- (c) 相图由实验结果绘制得出, 与相律无关
- (d) 相图决定相律

65. 下列说法中不正确的是:

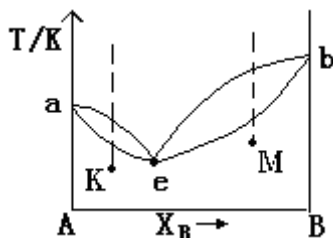
- (a) 相图中, 表示系统组成的点称为相点
- (b) 在定压下的气相线是表示溶液沸点与蒸气组成的关系曲线, 该线也称为“露点曲线”
- (c) 在定温下, 相图中代表蒸气压—溶液组成的曲线, 称为液相线
- (d) 在完全互溶双液系定压相图中, 平衡液相线一定在其平衡气相线的下方

66. 单组分固-液两相平衡的 $P \sim T$ 曲线如图所示, 则:



- (a) $V_m(l) = V_m(s)$ (b) $V_m(l) > V_m(s)$
 (c) $V_m(l) < V_m(s)$ (d) 无法确定

67. 根据下列双液系相图，下列判断正确的是：

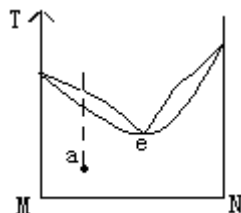


- (a) 精馏组成为 K 的体系，最后塔釜中得到组成为 e 的溶液
 (b) 蒸馏组成为 M 的体系，两相平衡时，气相中 A 的浓度小于液相中 A 的浓度
 (c) 蒸馏组成为 K 的体系，两相平衡时，气相中 B 的浓度大于液相中 B 的浓度
 (d) e 点恒沸物的组成不随压力变化而变化

68. 具有最高恒沸点 A-B 二组分系统精馏到最后，则其：

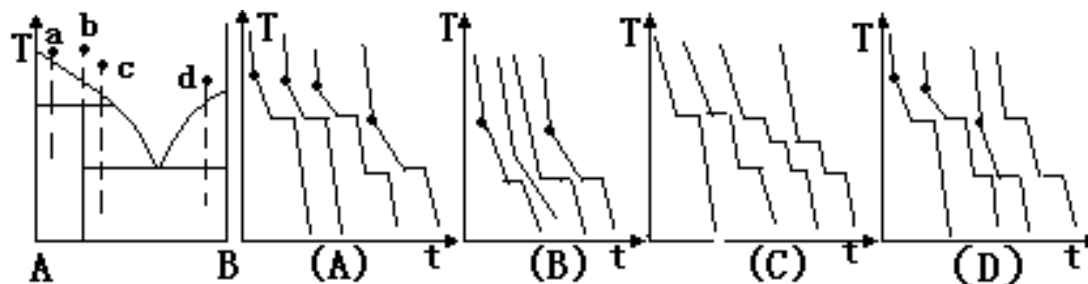
- (a) 塔顶馏出物为纯 A 或纯 B，塔釜残留液为恒沸混合物 C
 (b) 塔顶馏出物为恒沸混合物 C，塔釜残留液为纯 A 或纯 B
 (c) 塔顶馏出物为纯 A，塔釜残留液为纯 B
 (d) 塔顶馏出物为 B，塔釜残留液为恒沸混合物 C

69. 右图是恒压的双液系 T-x 相图，相当于 a 点的物系进行精馏，那么塔顶得到的是：



- (a) 纯 M (b) 纯 N
 (c) 恒沸物 (d) 纯 M 或纯 N

70. 下列相图中，a、b、c、d 四个物系点的步冷曲线为：



(上图 (A)、(B)、(C) 和 (D) 中的 4 条步冷曲线从左至右依次是物系点 a、b、c、d 四个物系点的步冷曲线)

71、对于单组分物系的气液平衡体系， p 为该物质的蒸气压，若在所研究的温度范围内， $\ln p/\text{Pa}$ 与 $1/T$ 成直线关系，则：

- (a) $\Delta_{\text{vap}}H_m = 0$ (b) $\Delta_{\text{vap}}H_m = \text{常数}$
 (c) $\Delta_{\text{vap}}S_m = 0$ (d) $\Delta_{\text{vap}}H_m = A(T)$

72、某纯物质的液体凝固时，液体的密度大于固体的密度，则该液体的凝固点随压力升高而

- (c) 不变 (d) 无法确定其变化 (a) 增大 (b) 减小

计算题部分：

电化学部分：

1. 三种盐 NaCl 、 KCl 与 KNO_3 分别溶于水，其极稀溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m/(10^{-4}\text{S m}^2 \text{mol}^{-1})$ 分别为：126、150 和 145。且 NaCl 溶液中 Na^+ 迁移数为 0.39。求 NaNO_3 极稀溶液的摩尔电导率与此溶液中 Na^+ 的迁移数。

2. 计算 AgBr 饱和水溶液在 25°C 时的电导率。已知其在此温度下的溶度积 $K_{\text{SP}}=4.81 \times 10^{-13} \text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ ； AgNO_3 、 KBr 、 KNO_3 的无限稀释摩尔电导率分别等于 $133.3 \times 10^{-4} \text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ ， $151.9 \times 10^{-4} \text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ ， $144.9 \times 10^{-4} \text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ ，所用水的电导率为 $4.40 \times 10^{-6} \text{S m}^{-1}$ 。

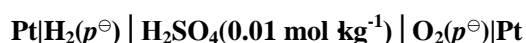
3. 某电池，其反应为： $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{PbCl}_2(\text{a}) + 2\text{Hg(l)}$ ，在 25°C 电动势为 0.5357V ；温度升高 1°C ，电动势增加 $1.45 \times 10^{-4}\text{V}$ ，计算：

- (1) 1mol Pb 溶解后，电池最多能做多少功？
 (2) 25°C 时，电池反应的 ΔH 与 ΔS 。
 (3) 1mol Pb 可逆溶解时，电池吸热多少？

4. 已知水的活度积常数 $K_w=1 \times 10^{-14}$ ，求 25°C 时电极 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O}) | \text{H}_2$ 的标准电极电势 E^\ominus 。

5. 已知 298K 时， $E^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg})=0.7959\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Hg}_2^+|\text{Hg})=0.851\text{V}$ ， $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 的活度积为 8.20×10^{-7} 。试计算 $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg})$ 及 $E^\ominus(\text{Hg}_2^+|\text{Hg}_2^{2+}|\text{Pt})$ 。

6. 已知 298K 时 $2\text{H}_2\text{O(g)} = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 反应的平衡常数为 9.7×10^{-81} ，这时 H_2O 的饱和蒸气压为 3200Pa ，试求 298K 时下述电池的电动势 E 。



(298K 时的平衡常数是高温下的数据间接求出的。由于氧电极上反应不易达到平衡，不能测出 E 的精确值，所以可通过上法来计算 E 值)(在计算过程中， $\text{H}_2\text{SO}_4(0.01\text{mol kg}^{-1})$ 的活度系数假设为 1，所有的气体视为理想气体)

7.欲从镀银废液中回收金属银，废液中 AgNO_3 的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{mol kg}^{-1}$ (设 $\gamma_{\pm} = 1$)，还含有少量 Cu^{2+} 。今以银为阴极，石墨为阳极用电解法回收银，要求银的回收率达 99%，试问阴极电位应控制在什么范围之内？ Cu^{2+} 离子浓度低于多少才不至使 Cu(s) 和 Ag(s) 同时析出？已知 $E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$ 、 $E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$ 。

8.298K、 P^{\ominus} 时，以 Pt 为阴极，C (石墨) 为阳极，电解含 $\text{CdCl}_2(0.01\text{mol kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02\text{mol kg}^{-1})$ 的水溶液，若电解过程中超电势可忽略不计，试问：(设活度系数均为 1，已知 $E^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402\text{V}$ 、 $E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$ 、 $E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}) = 1.36\text{V}$ 、 $E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229\text{V}$)

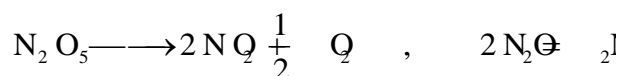
(甲) 何种金属先在阴极析出？

(乙) 第二种金属析出时，至少须加多少电压？

(丙) 当第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为若干？

(丁) 事实上 $\text{O}_2(\text{g})$ 在石墨上是有超电势的，若设超电势为 0.6V ，则阳极上首先应发生什么反应？

9. N_2O_5 在惰性溶剂中 (CCl_4) 分解是一级反应：



分解产物 NO_2 ， N_2O_4 都能溶于 CCl_4 中，而 O_2 则不溶，在恒温、恒压下测定 O_2 的体积，

实验在 46°C 时进行，当 O_2 的体积为 10.75cm^3 时，开始计时 ($t = 0$)，当 $t = 2400\text{s}$ 时， O_2

的体积为 29.65cm^3 ，反应完后 ($t \rightarrow \infty$)， O_2 的体积为 45.50cm^3 ，试求反应的 k 及 $t_{1/2}$ 。

10. 对于反应 $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 已知实验数据如下表示：

$[\text{NH}_4\text{CNO}]_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	半衰期/h
0.05	37.03
0.10	19.15
0.20	9.45

试求反应的级数。

11. 某物质气相分解反应为平行一级反应：



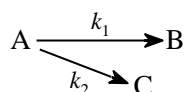
298K 时, 测得 $\frac{k_1}{k_2}=24$, 试估算 573K 时 $\frac{k_1}{k_2}$ 的数值。

12. 物质 A 的分解反应为一级反应, 已知 300K 下其半衰期为 1800s。试求:

(1) 该一级反应的速率系数;

(2) 若该反应的活化能为 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求反应在 500K 时的速率系数?

13. 某一级平行反应



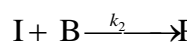
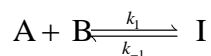
反应开始时 $c_{A0}=0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 已知反应进行到 30min 时, 分析可知

$c_B=0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_C=0.22\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 试求:

(1) 该时间反应物 A 的转化率(用百分号表示);

(2) 反应的速率系数 $k_1+k_2=?$ 及 $k_1/k_2=?$

14. 反应 $A+2B\rightarrow P$ 的可能历程如下:

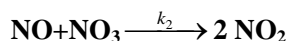
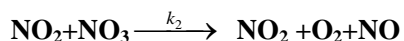
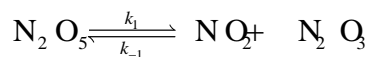


其中 I 为不稳定的中间产物。若以产物 P 的生成速率表示反应速率, 试问:

(1) 什么条件下, 总反应表现为二级反应

(2) 什么条件下, 总反应表现为三级反应。

15. 实验测得 N_2O_5 气相分解反应的反应机理为:



其中 NO_3 和 NO 是活泼中间物。

试用稳态法证明 N_2O_5 气相分解反应的速率方程为 $-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$

16. 某物分解遵守一级反应规律，实验测得不同温度下的速率系数： $T_1 = 293.2\text{K}$ $k_1 = 7.62 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ， $T_2 = 303.2\text{K}$ $k_2 = 2.41 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 。求该反应的实验活化能 E_a 及 298.2K 时的指前因子 A ， $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ ， $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ ， $\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus$ 。

17. 20°C 时，汞的表面张力为 $483 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，体积质量（密度）为 $13.55 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。把内直径为 10^{-3}m 的玻璃管垂直插入汞中，管内汞液面会降低多少？已知汞与玻璃的接触角为 180° ，重力加速度 $g = 9.81 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

18. 由于天气干旱，白天空气相对湿度仅 56% （相对湿度即实际水蒸汽压力与饱和蒸汽压之比）。设白天温度为 35°C （饱和蒸汽压为 $5.62 \times 10^3 \text{Pa}$ ），夜间温度为 25°C （饱和蒸汽压为 $3.17 \times 10^3 \text{Pa}$ ）。试求空气中的水分夜间时能否凝结成露珠？若在直径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的土壤毛细管中是否会凝结？设水对土壤完全润湿， 25°C 时水的表面张力 $\gamma = 0.0715 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水的密度 $\rho = 1 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

19. 25°C 时乙醇水溶液的表面张力 γ 随乙醇浓度 c 的变化关系为：

$$\gamma / 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 72 - 0.5 \left(c / c^\ominus \right) + 0.2 \left(c / c^\ominus \right)^2$$

试分别计算乙醇浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.5 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，乙醇的表面吸附量 ($c^\ominus = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

20. 某聚合物摩尔质量 $50 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比容 $v = 0.8 \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ （即 $1/\rho_{\text{粒子}}$ ），溶解于某一溶剂中，形成溶液的密度是 $1.011 \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，将溶液置于超离心池中并转动，转速 15000min^{-1} 。计算在 6.75cm 处的浓度与在 7.50cm 处浓度比值，温度为 310K 。
相平衡部分

相平衡部分

21. 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度数各为若干？

- (1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$;
- (2) 若在上述体系中再加入少量的 $\text{NH}_3(\text{g})$;
- (3) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 混合达平衡;
- (4) $\text{C}(\text{s})$ 与 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ 在 973 K 时达平衡。

22. 将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 按下式分解并达平衡:
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 试计算下面两种情况下体系的自由度:

- (1) 开始时只有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$;
- (2) 开始时除了 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 之外, 还有任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

23. 求下列情况下的组分数和自由度数:

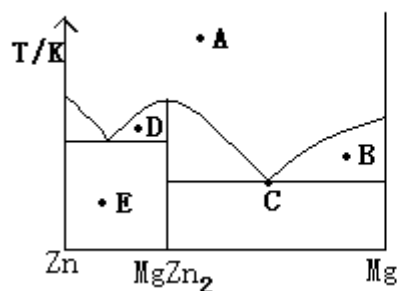
- (1) $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{KCl}(\text{s})$, $\text{NaNO}_3(\text{s})$, $\text{KNO}_3(\text{s})$ 的混合物与水振荡达平衡;
- (2) $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{KNO}_3(\text{s})$ 与水振荡达平衡。

以上体系达平衡时, 固相均消失。

24. 对于下列各体系, 求其组分数和自由度:

- (1) 等温等压下, 将固态碘溶解于 CCl_4 以后, 再加适量水振荡后, 静置分成二液层;
- (2) 在等压下将 NaCl 加入水中形成饱和溶液, 并且有过量的 NaCl 与冰, 然后, 再加过量的 KCl ;
- (3) 等温等压下, NaOH 与 CO_2 的水溶液, 包括溶液上方的气相;
- (4) 气态 H_2S 放入真空容器中, 部分分解成 H_2 与固态 S 。

25. 已知 Zn-Mg 凝聚体系相图如下, 指出 A、B、C、D、E 各点处的平衡相和自由度。



26. HNO_3 与 H_2O 能形成 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种水化物, 其熔点分别为 -17°C 和 -39°C , HNO_3 的熔点为 -42°C , 低共熔点为:

- $t_1 = -43^\circ\text{C}$, 含 HNO_3 32% (质量分数)
- $t_2 = -42^\circ\text{C}$, 含 HNO_3 70.5% (质量分数)
- $t_3 = -66^\circ\text{C}$, 含 HNO_3 89.9% (质量分数)

请绘出 $\text{H}_2\text{O-HNO}_3$ 相图

27. 电解 LiCl 制备金属锂时, 由于 LiCl 熔点高(878 K), 通常选用比 LiCl 难电解的 KCl (熔点 1048 K) 与其混合。利用低共熔点现象来降低 LiCl 熔点, 节省能源。已知 LiCl(A)-KCl(B)物系的低共熔点组成为 $w_B=0.50$, 温度为 629 K。而在 723 K 时, KCl 含量 $w_B=0.43$ 时的熔化物冷却析出 LiCl (s)。而 $w_B=0.63$ 时析出 KCl(s)。

- (1) 绘出 LiCl-KCl 的熔点-组成相图。
- (2) 指出图中各相区的相态
- (3) 电解槽操作温度为何不能低于 629 K。

28. 氯化钾和氟钽酸钾形成化合物 $KCl \cdot K_2TaF_7$, 其熔点为 758°C, 并且在 KCl 的摩尔分数为 0.2 和 0.8 时, 分别与 KCl、 K_2TaF_7 形成两个低共熔物, 低共熔点均为 700°C。KCl 的熔点 770°C, K_2TaF_7 的熔点 726°C。

- (1) 绘出 KCl 和 K_2TaF_7 体系的相图;
- (2) 标明相图各区的相态;
- (3) 应用相律说明该体系在低共熔点的自由度。

29. 苯 (A) 和二苯基甲醇 (B) 的正常熔点分别为 6°C 和 65°C, 两种纯态物不互溶, 低共熔点为 1°C, 低共熔液中含 B 为 0.2 (摩尔分数), A 和 B 可形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解。

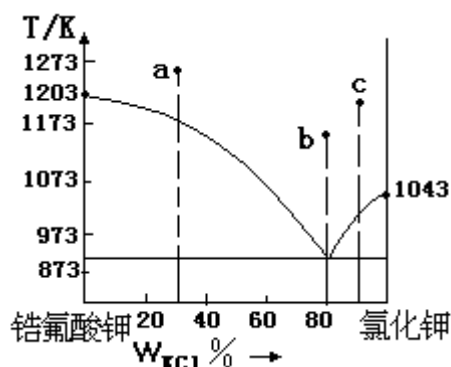
- (1) 根据以上数据画出苯-二苯基甲醇的 $T \sim x$ 示意图;
- (2) 标出各区域的相态;
- (3) 说明含 B 的摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液在冷却过程中的变化情况。

30. 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	——

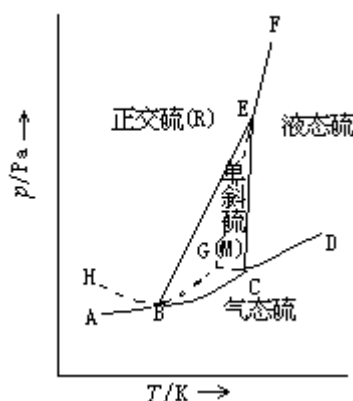
- (1) 绘制对二甲苯和间二甲苯的熔点-组成图;
- (2) 若有 100 kg 含对二甲苯的摩尔分数为 0.70 的溶液由 10 °C 冷至 -15 °C 时, 能析出对二甲苯多少?
- (3) 当继续降温时, 可析出纯对二甲苯最多能有多少千克? 此时液相的质量为若干?

31. 根据相图回答:



- (1) 分别绘出体系自 a,b,c 开始冷却的步冷曲线;
- (2) 分别计算 200 克溶液自 a,c 冷却时最多能得到多少克固体,这种固体是什么?

32. 单组分硫的相图如下图所示。



- (1) 图中实线和虚线各代表什么?
- (2) 硫有几个三相点, 各代表哪三相平衡共存?
- (3) D 点代表什么?

33. 萘在其正常熔点 80°C 时的熔化焓为 $150.6\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。已知固态萘及液态萘的密度分别为 $1.145\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 与 $0.981\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 试计算压力增加后熔点的变化。

34. 二乙醚的正常沸点为 307.6K , 若将此二乙醚贮存于可耐 10^3kPa 压力的铝桶内, 试估算此种桶装二乙醚存放时可耐受的最高温度?

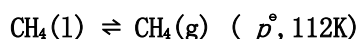
[2]

35. 卫生部门规定汞蒸气在 1m^3 空气中的最高允许含量为 0.01mg 。已知汞在 20°C 的饱和蒸气压为 0.160Pa , 摩尔蒸发焓为 $60.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若在 30°C 时汞蒸气在空气中达到饱和, 问此时空气中汞的含量是最高允许含量的多少倍。已知汞蒸气是单原子分子。

36. 在 $100\sim 120\text{K}$ 的温度范围内, 甲烷的蒸气压与绝对温度 T 如下式所示

$$\log(p/\text{Pa}) = 8.96 - 445/(T/\text{K})$$

甲烷的正常沸点为 112K 。在 $1.01325\times 10^5\text{Pa}$ 下, 下列状态变化是等温可逆地进行的。



试计算: (1) 甲烷的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{vap}}G_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{vap}}S_m^{\ominus}$ 、及该过程的 Q 、 W 。

(2) 环境的 $\Delta S_{\text{环}}$ 和总熵变 ΔS 。

37、固态氨的饱和蒸气压与温度的关系可表示为

$$\ln \{p\} = 23.03 - 3754/T$$

液体氨为

$$\ln \{p\} = 19.49 - 3063/T. \text{ 其中 } p \text{ 的单位为 Pa.}$$

试求

- ① 三相点的温度、压力；
- ② 三相点的蒸发热、升华热、熔化热。