

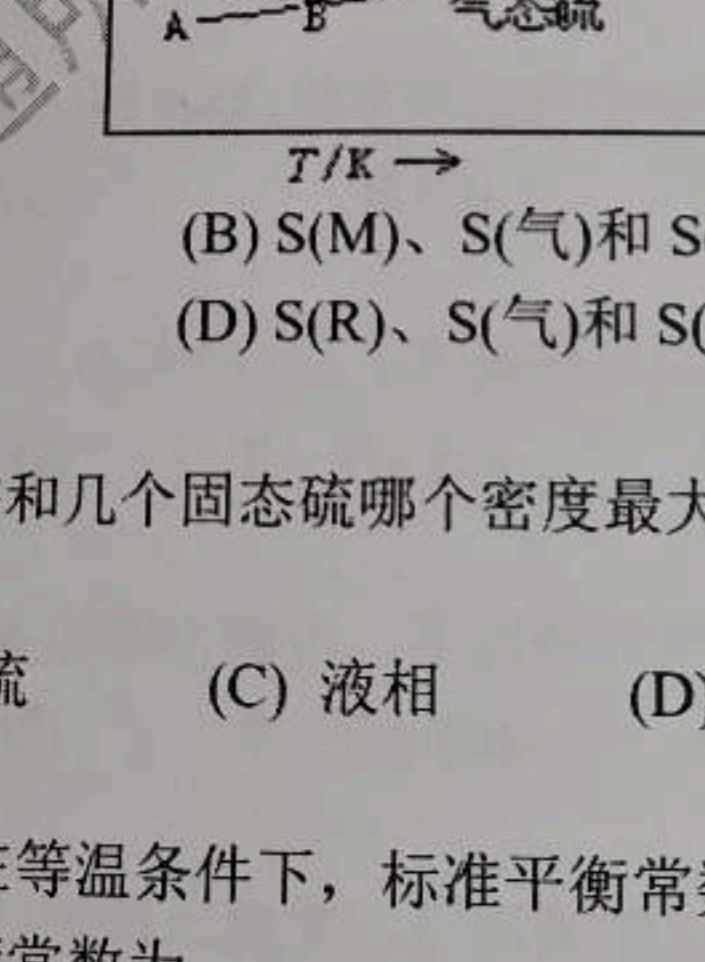
所有试题答案写在答题纸上，答案写在试卷上无效
■ 需使用计算器 □ 不使用计算器

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

- SOFC 新型燃料电池,
阴极室: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
 $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$
阳极室: $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
三个化学反应:
(a) $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
(b) $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
(c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
研究发现, 开路情况下, 电压与温度、化学梯度有关。
根据材料, 回答 1-10 题:
1. 700°C 和 1 atm 下, 水、二氧化碳、一氧化碳、氢气的平均自由度最小的是:
(A) CO_2 (B) H_2O (C) H_2 (D) CO
2. 以上四种分子碰撞频率最大的是:
(A) CO_2 (B) H_2O (C) H_2 (D) CO
3. 若这四种物质都符合实际气体的范德瓦耳方程, 则在同一条件下 b 这个因子那个最小的是:
(A) CO_2 (B) H_2O (C) H_2 (D) CO
4. 水和二氧化碳共电解, 在通电的情况下, ΔH 的大小:
(A) $\Delta H > 0$ (B) $\Delta H = 0$ (C) $\Delta H < 0$ (D) 不确定
5. 水和二氧化碳共电解, 在通电的情况下, 电解方程的 ΔG 的大小:
(A) $\Delta G > 0$ (B) $\Delta G = 0$ (C) $\Delta G < 0$ (D) 不确定
6. 水和二氧化碳共电解, 在通电的情况下, 电解方程的 ΔS 的大小:
(A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S = 0$ (C) $\Delta S < 0$ (D) 不确定
7. 根据材料, 电解时电压的形成与什么有关?
(A) 氧的化学梯度 (B) 氢的化学梯度 (C) 碳的化学梯度 (D) 温度梯度
8. 材料中的三个化学反应达到平衡时的独立化学反应数为:
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
8. 解: B; 析: 共有 3 个化学反应, 而 $2(c) = (b) - (a)$, 故独立化学反应数为 $R = 3 - 1 = 2$ 。

9. 材料中的三个化学反应达到平衡时的组分数为:
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
10. 材料中的三个化学反应在标准大气压下达到平衡时, 则自由度 f 为:
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
11. 质量摩尔浓度凝固点降低常数 K_f , 其值决定于:
(A) 溶剂的本性 (B) 溶质的本性
(C) 溶液的本性 (D) 温度
12. 关于亨利系数, 下列说法中正确的是
(A) 其值与温度、浓度和压力有关
(B) 其值与温度、溶质性质和浓度有关
(C) 其值与温度、溶剂性质和浓度有关
(D) 其值与温度、溶质和溶剂性质及浓度的标度有关

13. 一个硫的相图, 固体 S 的位置标出来了, 气相和液相没标, 然后标出了图中一个三相点, 问 B 点的组成是:



- (A) S(R), S(M) 和 S(气) (B) S(M), S(气) 和 S(液)
(C) S(R), S(M) 和 S(液) (D) S(R), S(气) 和 S(液)

14. 根据硫的相图, 问气态、液态和几个固态硫哪个密度最大 (已知过程: 单斜硫 \rightleftharpoons 正交硫, 是放热的)?
(A) 单斜硫 (B) 正交硫 (C) 液相 (D) 气相

15. 已知反应 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么在此条件下, 反应 $(1/2)\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ 的标准平衡常数为:
(A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1

16. 平动、转动和振动哪个能级间隔最大?
(A) 平动 (B) 转动 (C) 振动 (D) 一样

17. 有一 ZnCl_2 水溶液, $m = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm} = 0.83$, 则 a_{\pm} 为:
(A) 1.66×10^{-3} (B) 2.35×10^{-3}

- (C) 2.64×10^{-3} (D) 2.09×10^{-4}

18. 盐桥的作用是:
(A) 降低电池的电阻 (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

19. 298 K 时, $\phi^0(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.68 \text{ V}$, $\phi^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.50 \text{ V}$, $\phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 则反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}$ 的平衡常数 K^0 等于:
(A) 4.49×10^{21} (B) 2.29×10^{22} (C) 6.61×10^{10} (D) 7.65×10^{23}

20. 已知 25°C 时, $\phi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, 在锌电极上 H_2 的超电势为 0.75 V。电解含 Zn^{2+} 浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液, 为了不使 $\text{H}_2(\text{g})$ 析出, 则溶液的 pH 值应控制在 (假设各离子的活度系数均为 1):
(A) $\text{pH} < 2.72$ (B) $\text{pH} > 2.72$ (C) $\text{pH} < 1.73$ (D) $\text{pH} > 1.73$

21. 某一反应在有限时间内可反应完全, 所需时间为 c_0/k , 该反应级数为:
(A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 三级

22. 三级反应的速率常数的单位为:
(A) s^{-1} (B) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (C) $\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ (D) $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

23. 某双分子反应的速率常数为 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) 表现活化能很大 (B) 活化焓有绝对值较大的负值
(C) 活化焓有较大的正值 (D) 活化焓有绝对值较大的负值

24. 按 Lindeman 理论, 当反应物的压力或浓度由高变低时, 单分子反应常表现出:
(A) 反应速率常数由大到小变化 (B) 反应速率常数不变
(C) 反应级数由二级变为一 (D) 反应级数由一级变为二级, k 由小变大

25. 某一反应在一定条件下最大转化率为 30%, 在同样条件下, 当加入催化剂后, 其转化率将:
(A) 大于 30% (B) 小于 30% (C) 等于 30% (D) 不确定

26. 298K 时, 两液体 A 和 B 表面张力 $\gamma_A = 0.5\gamma_B$, 密度 $\rho_A = 2\rho_B$, 一毛细管插入 A 中液面上升 1.0 cm, 假设接触角相等, 则插入 B 中液面上升:
(A) 2.0 cm (B) 0.5 cm (C) 0.25 cm (D) 4.0 cm

27. 已知 293 K 时, 水-空气的表面张力为 $7.275 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 当已知 298 K 和 101.325 kPa 下, 可逆地增大水的表面积 4 cm^2 , 体系的吉布斯自由能的变化为:
(A) $2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ (B) $2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$
(C) $-2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ (D) $-2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$

28. Langmuir 吸附等温式满足的条件下, 下列哪点是不恰当的?

- (A) 固体表面是均匀的
(B) 吸附质分子之间相互作用可忽略不计
(C) 吸附是非分子层的
(D) 吸附热不随吸附量改变

29. 哪个不是溶胶电学性质:
(A) 电泳 (B) 电渗 (C) 沉降电势 (D) 布朗运动

30. 对亚铁氰化铜负溶胶而言, 电解质 KCl , CaCl_2 , K_2SO_4 , CaSO_4 的聚沉能力顺序为:
(A) $\text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4$
(B) $\text{CaSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$
(C) $\text{CaCl}_2 > \text{CaSO}_4 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{SO}_4$
(D) $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$

二、计算和证明题 (共 90 分)

1. (8 分) 在统计热力学中, 定义 1 mol 分子在标准状况下的自由能函数为 $\frac{G_m^0(T) - H_m^0(0)}{T}$, 定义 1 mol 分子在标准状况下的热焓函数为 $\frac{H_m^0(T) - H_m^0(0)}{T}$, 单位都为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据自由能函数和热焓函数, 结合热力学能在标准状况下, 0K 温度时变化值, 即 $\Delta_f U_m^0(0)$ 或 $\Delta_f H_m^0(0)$ 。分别求

化学反应的平衡常数 $K^0(T)$ 和反应焓变 $\Delta_r H_m^0(T)$ 。根据下表数据 (表中 $T = 800\text{K}$)。计算阴极催化反应 (方程: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) 在 800K 时的 (1) 反应焓变; (2) 反应 Gibbs 自由能变化; (3) 反应平衡常数。

	H_2	CO_2	CO	H_2O
$\frac{G_m^0(T) - H_m^0(0)}{T} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	-130.5	-213.7	-197.6	-188.8
$\frac{H_m^0(T) - H_m^0(0)}{T} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	28.88	40.13	29.74	34.79
$H_m^0(0) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-393.1	-113.5	-238.9

2. (13 分) SOFC 的电解质是氧离子导体, 常用氧化钇掺杂的氧化锆, 如图所示是氧化锆 (ZrO_2) 与氧化钇 (Y_2O_3 或 $\text{YO}_{1.5}$) 的二元相图, 图中符合意义:

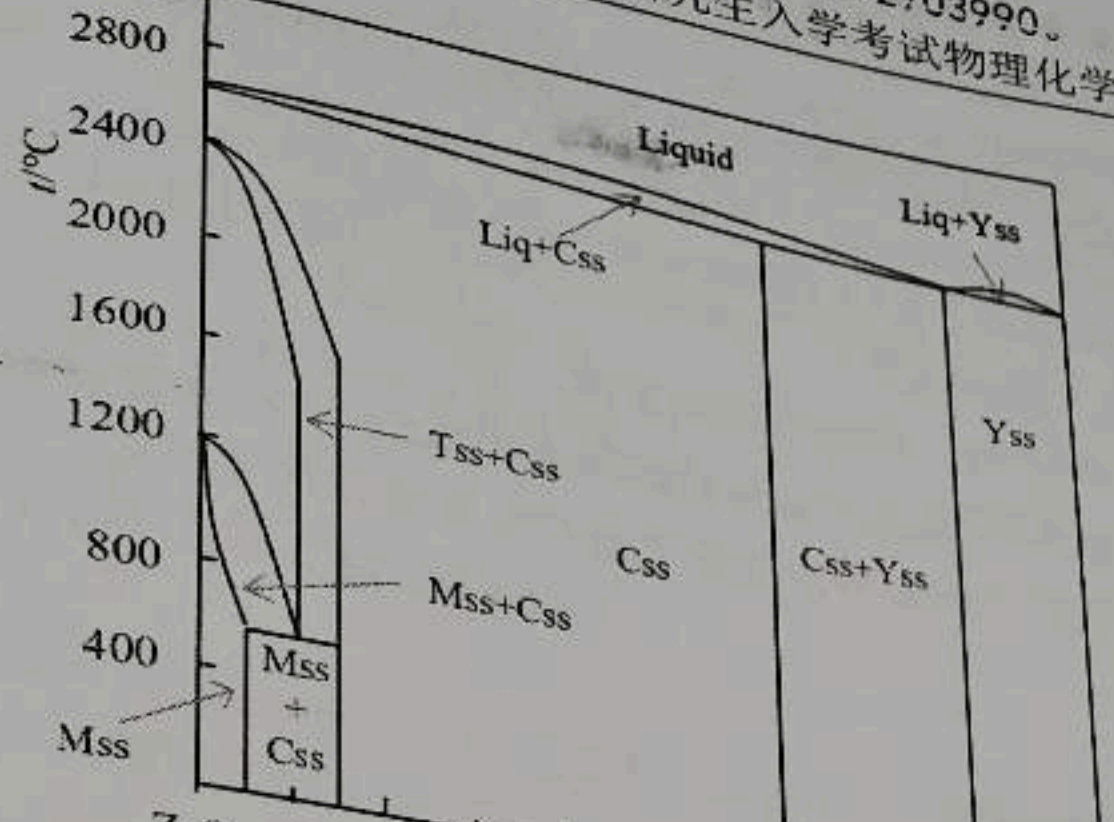
Mss = 单斜相氧化锆固体

Tss = 四方相氧化锆固体

Css = 立方相氧化锆固体

Yss = 氧化钇固体

Liq 代表液相 (Liquid)



请根据相图回答下列问题

- (1) 氧化锆有哪几种晶体结构形态?
(2) 相图中有两类等温线, 高温等温线的温度大约为 2500°C, 低温等温线的温度大约为 55°C。在等温线所在的温度下和在等温线所在的组成范围内发生相变过程 (或相变反应), 写出相变过程 (高温到低温的降温过程)

- (3) 氧化锆在氧化钇中最大浓度约为多少? (根据相图估计)
(4) 从 2500°C 到室温的降温过程中, 纯的氧化钇一定会发生相变, 怎样才能避免相变发生?

3. 证明题

- (1) (6 分) 对于简单体系, 证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

- (2) (6 分) 假设实际气体的状态方程为 $\left(p + \frac{a}{V_m}\right)V_m = RT$, 其中 a 为常数, V_m 为气体

摩尔体积, 对于简单体系的可逆过程, 证明其内能变化值 $\Delta U = \int C_V dT + \int \frac{a}{V_m^2} dV_m$ 。

4. (12 分) 假设阴极室的热催化反应可在不同的温度下进行, 在 298K, 生成的是液态水, 此时方程式的形式为: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g})$ 。在 298K 和标准压力下, 该反应的

摩尔反应焓变为 $\Delta_r H_m^0(298\text{K}) = -2.846 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 摩尔反应 Gibbs 变化为 $\Delta_r G_m^0(298\text{K}) = 20.062 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 373K 时和标准压力下的摩尔蒸发焓为 $\Delta_{\text{vap}} H_m^0(373\text{K}) = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

组分的摩尔等压热容如下:

$$C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (8 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) = 26.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (422.58 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) = 26.537 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (76.831 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (110 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

反应温度大于 400K 时, 给出下列关系式:

- (1) 反应的摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^0$ 与温度的关系式;
(2) 反应的摩尔反应 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_m^0$ 与温度的关系式;

5. (6 分) 已知 298 K 时 LiI , LiCl 的无限稀释摩尔电导率 (Λ_m^∞) 和氢离子无限稀释的摩尔电导率 (Λ_m^∞) 分别为 117×10^{-4} , 115×10^{-4} 和 $350 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 而无限稀释 LiCl 溶液中, Li^+ 的迁移数为 0.34, 计算:

- (1) HI 的 Λ_m^∞ (HI);
(2) HI 溶液中氢离子的迁移数 t_{H^+} 。

6. (12 分) 298 K 时, 有下列电池:
 $\text{Pt} | \text{H}_2(p) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}_2$
已知 $E^0 = 0.268 \text{ V}$,
(1) 写出电池反应;
(2) 计算 298 K 时氢气压力为 p^0 时的电动势 (在此低压下, 氢气视为理想气体);
(3) 计算 298 K 时 Hg_2Cl_2 的活度积 K_a (已知 $\phi^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.788 \text{ V}$)。

7. (9 分) 对某一特定的一级反应在 27°C 反应时, 经过 5 000 s 后, 反应物的浓度减少到初始值的一半, 在 37°C 时, 经过 1 000 s, 浓度就减半, 计算:
(1) 27°C 时的反应速率常数;
(2) 在 37°C 反应时, 当反应物浓度降低到其初始值的四分之一时所需的时间;
(3) 该反应的活化能。

8. (12 分) 甲苯加氢脱烷基反应为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$
若按下述历程进行:
 $\text{H}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} \text{M} + 2\text{H}$
 $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow{k_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{H}_2$ (1)
 $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_3} \text{CH}_4 + \text{H}$ (2)
 $\text{H} + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2 + \text{M}$ (3)
试证明苯的生成速率可用下式表示:
 $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$

若键能 $\varepsilon(\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_3) = 380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varepsilon(\text{H}-\text{H}) = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 试估算反应 (1)(2)(4) 的活化能? 并求出反应的表现活化能 E_a 。

9. (6 分) 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 $1/\rho_{\text{rel}}$), 溶解于某一溶剂中, 形成溶液的密度是 $1.011 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 将溶液置于超离心机中并转动, 转速 15000 min^{-1} , 计算在 6.75 cm 处的浓度对在 7.50 cm 处浓度比值, 温度为 310 K 。

9. (6分) 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 $1/\rho_u$), 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 15000 min^{-1} . 计算在 6.75 cm 处的浓度对在 7.50 cm 处浓度比值, 温度为 310 K .



$$RT \ln \frac{C_B}{C_A} = (\rho - \rho_0) V \omega^2 \frac{L_1 + L_2}{2} (L_2 - L_1)$$

$$8.314 \times 310 \times \ln \frac{C_B}{C_A} = (1.011 - 1.0) \times 50 \times 0.8 \times \frac{7.5^2 - 6.75^2}{2} \times 10^4 \times \left(\frac{15000 \times 2 \times 3.14}{60} \right)^2$$


哈工大物理化学 cctalk

QQ群: 666666150 (QQ号单号加) 500510510 (QQ尾号双号加)

<https://m.cctalk.com/inst/sp6g8y9t>

9. (6分) 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 $1/\rho_{\text{干}}$), 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 15000 min^{-1} . 计算在 6.75 cm 处的浓度对在 7.50 cm 处浓度比值, 温度为 310 K .

$\Delta G = W_f$
 $-RT \ln \frac{N_2}{N_1} = \rho V g L (h_2 - h_1)$
 $= (\rho - \rho_0) V g L (h_2 - h_1)$
 $N_2 = N_1 \frac{(\rho - \rho_0) V g L (h_2 - h_1)}{RT}$
 $\frac{N_2}{N_1} = \frac{(\rho - \rho_0) V g L (h_2 - h_1)}{RT}$



$(\rho - \rho_0) V L \frac{\omega^2 (r_1 + r_2)}{2} (x_2 - x_1)$

<https://m.cctalk.com/inst/sp6g8y9t>