

试题编号:

2003 年中国地质大学研究生院

分析化学

专业研究生入学考试

物理化学

试题

一 (20分) 将下列小题中正确答案前的字母填入题后括号内:

- 下列叙述中正确的是: ( )  
A. 物体温度升高, 说明其内能越大;  
B. 物体温度升高, 说明其所含热量越大;  
C. 系统温度升高, 说明其肯定吸收了热;  
D. 系统温度不变, 说明其既不吸热, 也不放热。
- 功的计算公式  $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ , 下列过程不能用此公式的是 ( )  
A. 理想气体的可逆绝热过程; B. 理想气体的绝热恒外压过程;  
C. 实际气体的绝热过程; D. 凝聚系统的绝热过程。
- 对只作体积功的封闭系统, 其  $(\partial G / \partial T)_p$  的值是: ( )  
A. 大于零; B. 等于零; C. 小于零; D. 不一定。
- 含有  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  离子的不饱和水溶液, 其组分数为  $C$  为 ( )  
A.  $C=2$  B.  $C=3$  C.  $C=4$  D.  $C=5$
- 两只烧杯中各有 1kg 水, 向 A 杯中加入 0.01mol 蔗糖, 向 B 杯中加入 0.01mol NaCl, 待两种溶质完全溶解后, 两只烧杯按同样速度降温, 则 ( )  
A. 两杯都在  $0^\circ\text{C}$  结冰; B. A 杯先结冰;  
C. B 杯先结冰; D. 两杯同时结冰, 但温度低于  $0^\circ\text{C}$ 。
- 液体 1 能在与之不互溶的液体 2 上铺展的条件是 ( )  
A.  $\sigma_1 > (\sigma_1 + \sigma_{1,2})$  B.  $\sigma_1 < (\sigma_1 + \sigma_{1,2})$   
C.  $\sigma_1 > (\sigma_{1,2} + \sigma_2)$  D.  $\sigma_1 < (\sigma_{1,2} + \sigma_2)$
- 在三通活塞两端涂上肥皂液, 关闭右端, 在左端吹一大泡, 关闭左端, 在右端吹一小泡, 然后使左右两端相通, 将会出现什么现象。 ( )  
A. 大泡变小, 小泡变大 B. 小泡变小, 大泡变大  
C. 两泡大小保持不变 D. 不能确定
- 298K 时, 下列两电极反应的标准电极电势为:  
 $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}, E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.036\text{V}$   
 $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}, E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.439\text{V}$   
则反应  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  的  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$  等于 ( )  
A. 0.184V B. 0.352V C. -0.184V D. 0.770V
- 电解质溶液的电导率随温度升高而 ( )  
A. 减小 B. 不变 C. 增大 D. 不确定

10. 对于反应  $A \rightarrow P$ , 如果反应物 A 的初始浓度减小一半, A 的半衰期也缩短一半, 则该反应为 ( )

A. 零级反应 B. 一级反应 C. 二级反应 D. 三级反应

二 填空题 (共 20 分)

- 理想气体 B 化学势的表达式是\_\_\_\_\_。
- $100^\circ\text{C}$  时某水溶液中, 测得水的蒸气压为 50.663 kPa, 此溶液中水的活度是\_\_\_\_\_。
- 已知反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$  在等温条件下的标准平衡常数是 2, 在此温度下反应  $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$  的标准平衡常数是\_\_\_\_\_。
- 用  $\Delta G < 0$  来判断反应方向, 其适用条件是\_\_\_\_\_。
- 化学势  $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C \neq B}}$  的物理意义是: \_\_\_\_\_。
- 等温等压下, 气体在固体表面自动吸附, 则系统的熵\_\_\_\_\_。
- 在  $0.002\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 溶液中, HCl 的离子平均活度系数为  $\gamma_{\pm}$ , 在  $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 和  $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 的混合溶液中, HCl 的离子平均活度系数为  $\gamma'_{\pm}$ , 则  $\gamma_{\pm}$  \_\_\_\_\_  $\gamma'_{\pm}$  (请填写 “>” 或 “=” 或 “<”)。
- 若某反应速率常数与各基元反应速率常数的关系为  $k = k_2 k_1 / k_3$ , 则表观活化能  $E_a$  与各基元活化能的关系为\_\_\_\_\_。
- 溶胶是热力学\_\_\_\_\_系统, 动力学\_\_\_\_\_系统; 而高分子溶液是热力学\_\_\_\_\_系统, 动力学\_\_\_\_\_系统。
- 将  $\text{AgNO}_3$  溶液与 KCl 溶液混合制取 AgCl 溶胶, 如果 KCl 过量, 则溶胶的胶团结构为\_\_\_\_\_, 在电场的作用下, 胶粒朝\_\_\_\_\_极运动。



三 (15分) 在一真空容器中有一封入1mol液态水 (373K, 101.325kPa) 的小球, 真空容器恰好能容纳1mol水蒸汽 (373K, 101.325kPa), 若保持整个系统的温度为100℃, 球被击破后, 水全部变成水蒸气, 计算此过程的 $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$ 。此过程是否自发? 能用哪一个热力学函数判断?。已知水在373K的摩尔蒸发焓为  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 40.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

四 (10分)  $-10^\circ\text{C}$  的1mol过冷水, 在标准压力下凝固成 $-10^\circ\text{C}$ 的冰, 求水在 $-10^\circ\text{C}$ 的凝固热。已知水在 $0^\circ\text{C}$ 的凝固热为  $-6.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假定水与冰的热容不随温度而变, 分别为  $75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

五、(10分) 已知反应  $\text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{Br}(\text{g})$  的标准平衡常数与温度 $T$ 的关系为:

$$\ln K^\ominus = -48.234\text{K}/T + 0.965$$

(1) 求300K, 100kPa时,  $\text{Br}_2(\text{g})$  的平衡转化率是多少?

(2) 300K时反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$  是多少? 设  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$  皆与温度无关。

六 (10分)  $25^\circ\text{C}$  时, 纯水的电导率  $\kappa = 5.5 \times 10^{-6}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 并且已知

$$\lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 349.8 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.6 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

计算该温度下纯水的电离度 $\alpha$ 及离子积 $K_w$ 。

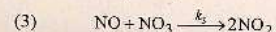
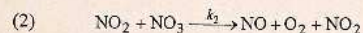
七 (15分) 将反应  $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{Hg}(\text{l})$  设计成可逆电池。  $25^\circ\text{C}$  时, 此电池的电动势为  $0.0455\text{V}$ , 电池温度系数  $(\partial E/\partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。求该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$  及反应在电池中可逆进行时的过程热和 $\text{Ag}$ 与 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 直接作用时的过程热。

八 (10分) 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ 的半衰期为5.7小时, 此值与 $\text{A}$ 的初始浓度无关, 求

(1) 该反应的速率常数;

(2)  $\text{A}$ 反应掉90%时所需时间。

九 (10分)  $\text{N}_2\text{O}_5$ 分解反应的历程如下:



反应(2)为决速步, 反应(1)为快速平衡,  $\text{NO}_3$ 为中间产物, 当用 $\text{O}_2$ 的生成速率表示反应速率时, 请用平衡假设法导出反应的速率表达式。

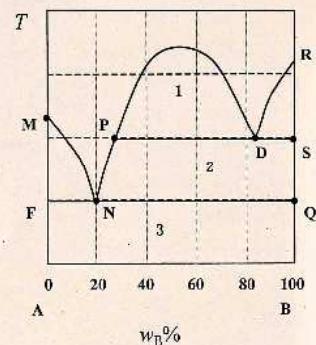
十 (15分) 下面是 $\text{A}$ 、 $\text{B}$ 两化合物在100kPa时的固液平衡相图。

(1) 指出 $\text{M}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{P}$ 各点的相态及自由度;

(2) 指出相区1、2、3的相态及自由度;

(3) 说明含 $\text{B}$  10%的溶液降温进入区域3过程中系统相态的变化情况并画出步冷曲线;

(4) 100克40%的溶液冷却到无限接近 $\text{FNQ}$ 线所示的温度时能得到纯 $\text{A}$ 还是纯 $\text{B}$ 物质, 能得到多少克?



十一 (15分) 问答题

(1) 憎水的固体表面, 经表面活性剂处理后, 为什么具有亲水性?

(2) 为什么不能用普通伏特计测量可逆电池的电动势? 应该用什么方法测量?