

中国科学院

一九九六年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学



一、选择题(每小题 2 分, 共 13 小题, 总分 26 分)

1. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则其终态的温度、体积和体系的焓变必定是

- (A) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$
(B) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$
(C) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$
(D) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$



2. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧



- (A) $\Delta U = 0, \Delta H < 0, Q = 0$ (B) $\Delta U = 0, \Delta H > 0, W = 0$
(C) $Q = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$ (D) $Q = 0, \Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0$

3. (1) NaOH 溶解于水, (2) 水溶液中, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3(g) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

(3) HCl 气体溶于水, 生成盐酸 (4) $2\text{KClO}_3(s) \rightarrow 2\text{KCl}(s) + 3\text{O}_2(g)$

(5) $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$, 上述各体系在等温等压过程中熵值减少的是

- (A) (2), (3) (B) (1), (4) (C) (4), (5) (D) (1), (2)

4. 能斯特(H. W. Nernst)在研究极低温下的凝聚物系的反应后指出(假定)当温度趋于 0K 时(压力不变)

- (A) $dG/dT = 0$ (B) $dH/dT = 0$
(C) $dS/dT = 0$ (D) $d(\Delta G)/dT = d(\Delta H)/dT = 0$

5. 自然界中, 有的高大树木可长到 100 米以上, 能够提供养料及水分到树冠的主要动力是什么?

- (A) 因外界大气压引起的树干内导管的空吸作用
(B) 树干中微导管的毛细作用
(C) 树干内体液含盐浓度高, 渗透压大
(D) 养料和水分自雨水直接落到树冠上

6. 对于同一电解质的水溶液, 当其浓度逐渐增加时, 何种性质将随之增加? ()

- (A) 在稀溶液范围内的电导率
(B) 摩尔电导率
(C) 电解质的离子平均活度系数
(D) 离子强度

7. 已知下列两个电极反应的标准电极电位为:



由此可算得: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 的 ϕ^\ominus 值为

- (A) 0.184V (B) 0.352V (C) -0.184V (D) 0.153V

8. 在 298K 时, 浓度为 0.1mol/kg 和 0.01mol/kg HCl 溶液的液接电势为 $E_j(1)$, 浓度为 0.1mol/kg 和 0.01mol/kg KCl 溶液的液接电势为 $E_j(2)$, 则有 ()

- (A) $E_j(1) = E_j(2)$ (B) $E_j(1) > E_j(2)$
(C) $E_j(1) < E_j(2)$ (D) $E_j(1) < E_j(2)$

9. 在 $T = 300\text{K}$ 时, 如果分子 A 和 B 要经过每一千万次碰撞才能发生一次反应, 这个反应的临界能是 ()

- (A) 170 kJ/mol (B) 10.5 kJ/mol
(C) 40.2 kJ/mol (D) -15.7 kJ/mol

10. 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 A 的实验值很小, 则说明: ()

- (A) 表现活化能很大 (B) 活化焓为绝对值较大的负值
(C) 活化焓为较大的正值 (D) 活化焓为绝对值较大的负值

11. 同一液体, 其弯曲液面的蒸气压 P_1 , 水平液面的蒸气压 P_2 在相同温度和外压下: ()

- (A) $P_1 > P_2$ (B) $P_1 < P_2$
(C) $P_1 = P_2$ (D) $P_1 > P_2$ 或 $P_1 < P_2$

12. 兰缪尔 (I. Langmuir) 吸附等温式所基于的一个假定是 ()

- (A) 吸附热是个常数 (B) 平整的固体表面
(C) 理想气体行为 (D) 吸附和脱附的活化能均为零

13. 将 0.012dm³, 0.02mol/dm³ 的 KCl 溶液和 100dm³ 0.005mol/dm³ 的 AgNO₃ 溶液混合, 制备溶胶, 其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是: ()

- (A) 向正极移动 (B) 向负极移动
(C) 不作定向移动 (D) 静止不动

二、计算题:

1. (8分) 计算 1 mol 苯的过冷液体在 -5℃、 P^\ominus 时凝固过程的 ΔS 和 ΔG , 已知苯的熔点为 5.5℃, -5℃ 时固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 $0.0225 \times P^\ominus$ (17.1mmHg) 和 $0.0260526 \times P^\ominus$ (19.8mmHg), -5℃、 P^\ominus 时苯的摩尔熔化热为 $\Delta_{\text{fus}} H_m(268\text{K}) = -9860\text{J/mol}$, 液体苯和固体苯的摩尔体积分别为 $V_m(l)$, $V_m(s)$, 且在 -5℃ 附近有:

$$V_m(l) \approx V_m(s) \approx 8.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

2. (12分) 已知 A, B 两组分体系的相图(T-X)图, 如图 1.

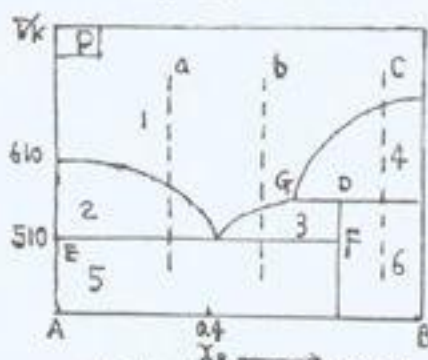


图 1 A, B 二组分体系的相图 图 2 步冷曲线图(供解题之用)

(1) 标出各区的相态, 水平线 EF, GH 及垂线 CD 上的体系的自由度是多少?

(2) 画出从 a, b, c 点冷却的步冷曲线(在图 2 上作步冷曲线)

(3) 已知纯 A 的熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} S_m = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其固体热容较液体热容小 $5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低共熔温度时溶液组成为 $X_A = 0.6$, 把 A 作为非理想溶液中的溶剂时, 求低共熔点时混合物中 A 的活度系数 γ_A .

3. (10分) 氮、氢、氨气物质的量之比为 $n_{\text{N}_2} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{NH}_3} = 1 : 3 : 0$ 的混合气体, 实验测得在 723K, $6.080 \times 10^4 \text{ Pa}$ 下化学平衡的含有 NH_3 气 0.536 (物质的量分数), 由路易斯—兰道尔规则 $f_i = f_{\text{mix}}^i = (P_i \gamma_i^i) X_i$, 并查牛顿图得到在该温度、压力下各物质的逸度系数 γ_i^i 分别为:

$$\gamma_{\text{N}_2}^i = 1.38, \quad \gamma_{\text{H}_2}^i = 1.29, \quad \gamma_{\text{NH}_3}^i = 0.88$$

计算 723K 时反应 $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ 的 K_f 和 $\Delta_r G_m^\circ$.

4. (10分) 气体 CO 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.77 \text{ K}$, 当 $T = 240 \text{ K}$ 时, CO 最可能出现在 J 等于多少的量子态上? (J 为转动量子数, 取整数, 转动简并度为 $2J+1$).

5. (10分) 298K, P° 压力时, 以 Pt 为阴极, C(石墨)为阳极, 电解含 CdCl_2 (0.01 mol/kg) 和 CuCl_2 (0.02 mol/kg) 的水溶液, 若电解过程中超电势可忽略不计, 试问:

(a) 何种金属先在阴极上析出?

(b) 第二种金属析出时, 至少须加多少电压?

(c) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度是多少?

(d) 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?

(设活度系数均为 1, 已知 $\phi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0.402 \text{ V}$, $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.337 \text{ V}$, $\phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1.36 \text{ V}$, $\phi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ = 1.229 \text{ V}$)

6. (8分) 水平的桌面上叠放两块边长均为 1.0m 的正方形玻璃板, 两板之间有一厚度为 0.01mm 的水层, 已知水的表面张力为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 请计算需用多大的均匀垂直

拉力才能将两块玻璃板分开。

7. (6分)有一可通过 Na^+ 和 Cl^- , 但不能通过 $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$ 的膜, 开始时, 膜的右边 Na^+ 、 Cl^- 的离子浓度均为 0.002mol/kg , 左边 Na^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$ 的离子浓度均为 0.001mol/kg , 试求:

(1) 膜平衡时, 两边 Na^+ 、 Cl^- 的浓度;

(2) 330K 时, 由于 Na^+ 的作用, 左右两边的电势。

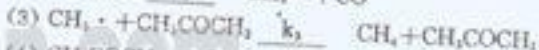
8. (10分) 设 1000K 时丙酮热裂解反应由下述步骤进行,



$$E_1 = 351.5 \text{ kJ/mol}$$



$$E_2 = 41.8 \text{ kJ/mol}$$



$$E_3 = 62.8 \text{ kJ/mol}$$



$$E_4 = 200.8 \text{ kJ/mol}$$



$$E_5 = 20.9 \text{ kJ/mol}$$

(a) 假定反应(1)为二级反应, 其余步骤均为基元反应, 试推算丙酮分解的反应级数及总反应表现活化能;

(b) 写出反应主要产物及少量次要产物的分子式, 并说明理由。