

中国科学院—中国科学技术大学
2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

试题名称： 物理化学 C (答案请全部写在答题纸上)

一、选择题(40 分，每题 4 分)：

1. 在绝热钢弹中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，则()。
 (a) $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$ (b) $Q = 0, W = 0, \Delta U > 0$
 (c) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ (d) $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$
2. 实际气体经节流膨胀后，下述哪一组结论是正确的()。
 (a) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (b) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$
 (c) $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$ (d) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$
3. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到达状态 II，可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性()。
 (a) ΔF (b) ΔG (c) ΔS (d) ΔU
4. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域子体系和离定域子体系都相同的是()。
 (a) G, F, S (b) U, H, S (c) U, H, C_v (d) H, G, C_v
5. 有四种含不同溶质相同浓度 $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水溶液，分别测定其沸点，沸点升得最高的是()。
 (a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) MgSO_4 (c) K_2SO_4 (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
6. 298K 时，有浓度均为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液，其离子平均活度系数 γ_{\pm} 最大的是()。
 (a) CuSO_4 (b) CaCl_2 (c) LaCl_3 (d) NaCl
7. 半衰期为 10 天的某放射性元素净重 8 g，40 天后其净重为()。
 (a) 4 g (b) 2 g (c) 1 g (d) 0.5 g
8. 在定温定压下，溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液，采用不同浓度的话，则()。
 (a) 溶液中 A 和 B 的活度不变 (b) 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变
 (c) 溶液中 A 和 B 的活度系数不变 (d) 溶液中 A 和 B 的化学势值不变
9. 直径为 $12 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的球形肥皂泡所受的附加压力为()。(已知表面张力为 $0.025 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)
 (a) 5 Pa (b) 10 Pa (c) 15 Pa (d) 20 Pa
10. 在简单硬球碰撞理论中，有效碰撞的定义为()。
 (a) 互撞分子的总动能超过其阈能 E_c
 (b) 互撞分子的相对动能超过其阈能 E_c
 (c) 互撞分子的相对平动能在联心线上的分量超过其阈能 E_c
 (d) 互撞分子的内部动能超过其阈能 E_c

二、填空题（40 分，每空 2 分）：

1. A 和 B 形成完全互溶的二组分溶液在 $x_B = 0.6$ 处平衡蒸汽压有最高值，将 $x_B = 0.4$ 的溶液进行蒸馏，塔顶将得到_____。
2. 气相反应 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = [-90.625 + 0.211 T/\text{K}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若要使平衡常数 $K_p^\ominus > 1$ ，温度应为_____。
3. 水能完全润湿洁净玻璃，而水银则不能。现将一根玻璃毛细管插入水中，管内液面将_____，若在管内液面处加热，则液面将_____；当玻璃毛细管插入水银中时，管内液面将_____，若在管内液面处加热，则液面将_____。（请填上升、下降或不变）
4. 某溶胶在下列电解质作用下的聚沉值的相对值分别是 NaNO_3 为 300, Na_2SO_4 为 148, MgCl_2 为 12.5, AlCl_3 为 0.17，则该溶胶带_____电荷。
5. 1 mol 单原子理想气体始态为 273K，一个标准大气压，经下列过程：(a) 恒容升温 1K；(b) 恒温压缩至体积的一半；(c) 恒压升温 10 K；(d) 绝热可逆压缩至体积的一半。上述四过程中，终态压力最大的是过程_____，终态压力最小的是过程_____，终态温度最高的是过程_____，终态温度最低的是过程_____。
6. 分子配分函数的定义为()，其适用条件为()。
7. $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的多相平衡体系的组分数为_____，相数为_____，自由度数为_____。
8. $\text{PCl}_5(\text{g})$ 分解反应，在 473 K 平衡时有 48.5% 分解，在 573K 平衡时有 97% 分解，此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ _____ 0。（请填 >, < 或 =）
9. 分解反应 $\text{A}(\text{s}) = \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$ ，反应平衡常数 K_p^\ominus 和离解压 $p_{\text{离}}$ 的关系式为_____。
10. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入一抽空容器中，并与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 成平衡，平衡系统的组分数 C、相数 P 及自由度 F 分别是_____。

三、概念题（20 分，每题 4 分）：

- 1、 如何根据压缩因子 Z 的大小来判断理想气体对实际气体之间产生的偏差？
- 2、 盐桥为什么能明显地降低溶液的接界电势？
- 3、 为什么 BET 吸附公式只能应用于临界温度以下的气体，Langmuir 吸附公式对被吸附气体是否有这个限制条件？
- 4、 丁达尔效应的实质及产生条件是什么？

四、计算题 (50 分, 每题 10 分):

1. 1 mol 水, 373 K, 标准大气压 p^\ominus 下等温向真空容器蒸发, 使终态压力为 $0.52 p^\ominus$, 已知水在 p^\ominus 下的汽化热为 $40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 和 ΔF 各为多少? (共 10 分)

2. 液体 A 和 B 形成理想溶液。现有一含 A 的物质的量分数为 0.4 的蒸汽相, 放在一个带活塞的汽缸内, 恒温下将蒸汽缓慢压缩。已知 p_A^* 和 p_B^* 分别为 $0.42 p^\ominus$ 和 $1.22 p^\ominus$, 计算

(a) 当溶液开始凝聚出来时的蒸汽总压

(b) 该溶液在正常沸点 T_b 时的组成 (共 10 分)

3. 298 K 时, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p^\ominus = 0.155$ (共 10 分)

(a) 求总压为一个标准大气压力 p^\ominus 时 N_2O_4 的离解度

(b) 求总压为 $0.52 p^\ominus$ 时 N_2O_4 的离解度

(c) 求总压为 p^\ominus , 离解前 N_2O_4 和 N_2 (惰性气体) 物质的量为 1:1 时 N_2O_4 的离解度

4. 电池 $\text{Ag} + \text{AgAc}(\text{s}) \parallel \text{Cu}(\text{Ac})_2 (0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \parallel \text{Cu}(\text{s})$ 的 $E_1(298\text{K}) = -0.372 \text{ V}$, $E_2(308\text{K}) = -0.374 \text{ V}$, 在温度区间内, E 随 T 的变化是均匀的。

(a) 写出该电池的电极反应和电池反应

(b) 计算该电池在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。(共 10 分)

5. 在 298.15 K 时, p^\ominus 下, 有一含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液, 用电解沉积的方法把它们分离, 已知 $\varphi^\ominus_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$, $\varphi^\ominus_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = -0.403 \text{ V}$ 。试问:

(a) 哪种金属首先在阴极析出? 用铂作阴极, H_2 气在铂上的超电势为 0.6 V 。

(b) 第二种金属开始析出时, 前一种金属的浓度为多少? 设活度系数均为 1。(共 10 分)