

**2006 年硕士研究生招生考试全国统考
专业课试题册**

专业课代码: 453

专业课名称: 物理化学

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试题册、草稿纸上无效。
2. 答题时必须使用蓝(黑)色字迹钢笔、圆珠笔或签字笔书写, 字迹要工整、清楚。不得使用涂改液。

允许使用计算器。

一、填空题(填>, <, =号, 每空1分, 每题4分, 共20分)

1. 理想气体节流膨胀过程
A. ΔU 0, B. ΔH 0, C. ΔS 0, D. ΔG 0;
2. 水在 373.15K, 101.3kPa 下气化过程
A. ΔU 0, B. ΔH 0, C. ΔS 0, D. ΔG 0;
3. 气体等外压绝热压缩过程
A. ΔU 0, B. ΔH 0, C. ΔS 0, D. Q 0;
4. 在 373.15K, 101.3kPa 下, H_2 与 O_2 在可逆电池中反应生成水的过程
A. ΔH 0, B. ΔG 0, C. ΔS 0, D. Q 0;
5. 将水滴在等温等压下雾化过程
A. ΔH 0, B. ΔG 0, C. ΔS 0, D. Q 0;

二、单选题(每题2分, 共20分)

1. 下列过程中 $\Delta H = 0$ 的是
A. 理想气体绝热过程 B. 液态水等温等压变为水蒸气
C. 理想气体等温反应 D. 实际气体节流膨胀
2. 对于等温等压可逆条件下进行的相变过程, 以下式子中错误的是
A. $\Delta H = Q$ B. $Q = T\Delta S$ C. $\Delta U = 0$ D. $\Delta G = 0$
3. 水中溶解蔗糖后, 水的化学势
A. 升高 B. 降低 C. 不变 D. 不确定
4. 对于偏摩尔量, 以下描述错误的是
A. 偏摩尔量总大于零 B. 偏摩尔量是状态函数
C. 偏摩尔量是体系的强度性质 D. 纯物质的偏摩尔量等于摩尔量
5. $CaCO_3$ 在高温下分解达到平衡, 该系统的独立组分数 C 和自由度 f 分别为:
A. 2, 2 B. 3, 1 C. 2, 1 D. 1, 0
6. 在 400K 时, 基元反应 $A(g) + B(g) = D(g)$ 的有效碰撞分数为 5.98×10^{-8} , 则其活化能为 ($kJ \cdot mol^{-1}$)。
A. 40 B. 41.7 C. 43.3 D. 36.7
7. 已知 298K 时, NaF 、 $CaCl_2$ 与 $NaCl$ 的极限摩尔电导率 Λ^∞ 分别为 a, b, c , 则 $\Lambda^\infty(CaF_2)$ 是
A. $a+b-c$ B. $a+0.5b-c$ C. $2a+b-2c$ D. $a+b-2c$
8. 298K 时对应于电极反应 $2H^+ + 2e^- = H_2$ 的标准电极电势为 0, 则 $H_2O + e^- = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ 的标准电极电势 ϕ^\ominus 为
A. 0 V B. 0.414 V C. -0.414 V D. -0.828 V
9. 表面张力是物质的表面性质, 其值与下列哪个因素无关
A. 表面积 B. 组成 C. 压力 D. 温度
10. 对于 AgI 正溶胶, 电泳过程中
A. 胶粒向正极移动 B. 胶粒向负极移动 C. 胶团向正极移动 D. 胶团向负极移动

三(20分)、1 mol He(设为理想气体)由 500K, 100 kPa 的始态, 经下列两种不同过程膨胀到终态压力为 50 kPa, 计算各过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$.

(1) 等温等外压 50 kPa 下膨胀;

(2) 绝热等外压 50 kPa 下膨胀.

四(20分)、乙醇气相脱水制备乙烯, 其反应是 $C_2H_5OH(g) = C_2H_4(g) + H_2O(g)$, 298K 时的热力学数据如下表:

	$C_2H_5OH(g)$	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	-235.31	52.285	-241.85
$S_m^\ominus / JK^{-1} \cdot mol^{-1}$	188.72	130.59	205.03

(1) 计算 298K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus ,

(2) 根据 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$, 讨论升温为什么对生成乙烯有利.

五(20分)、在碱性溶液中次氯酸根离子和碘离子之间的反应如下:



实验测得反应速率方程为: $r = k[I^-][OCl^-]/[OH^-]$

(1) 试拟设合理的反应机理, 并根据拟设机理推导出上反应速率方程;

(2) 当反应在缓冲溶液中进行时, 上述反应的级数为多少?

(3) 导出氢离子催化的速率常数对溶液 pH 的依存关系.

六(20分)、电池 $Pt | H_2(p^\ominus) | HCl(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ 在 293K 时的 $E^\ominus = 0.2692V$, 而 303K 时的 $E^\ominus = 0.2660V$.

(1) 求 293K 时电池可逆放电(1F)电量时, 体系的 $\Delta G^\ominus, \Delta H^\ominus, \Delta S^\ominus$ 和体系与环境交换的热量.

(2) 已知 293K 时 $\varphi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.358V$, 求 $Hg_2Cl_2(s)$ 在 293K 时的分解压力.

七(20分)、A 和 B 两液体的蒸气压与温度的关系分别为:

$$\ln(p_A/p^\ominus) = 19.70 - 6250K/T; \quad \ln(p_B/p^\ominus) = 14.02 - 4600K/T$$

设两液体组成的混合物为理想溶液, 求:

(1) 两纯液体的沸点;

(2) 计算沸点为 320K 时溶液组成和气相组成;

(3) (2) 溶液的气化热 (设溶液量足够大).

八(10) 请用统计热力学方法证明: 当温度很高时, 一个振动自由度对热力学能的贡献是 $k_B T$ (取振动基态能量为零).