

2008 年全国硕士研究生入学考试

业务课试题册

业务课代码: 728

业务课名称: 物理化学

考生须知: 1、答案必须写在答题纸上, 写在其他纸上无效。允许使用计算器。

2、答题时必须使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 用其他笔答题不给分。不得使用涂改液。

一、填空题 (按题号顺序在答题纸上填 $>$, $<$, $=$ 号。每空 1 分, 每题 4 分, 共 20 分)

1. 理想气体绝热等外压膨胀过程

A. ΔU 0, B. ΔH 0, C. ΔS 0, D. Q 0;

2. 268.15K, 101.3kPa 下的过冷水转化为同温同压的冰, 该过程的

A. ΔV 0, B. ΔH 0, C. ΔS 0, D. Q 0;

3. 对于封闭体系, 下列各热力学状态函数之间的大小关系是

A. U H , B. H G , C. F G , D. H F ;

4. 对于双分子气相反应 $A + B = C$, 在温度 T 下, 反应的活化能, 阈能和能垒分别为 E_a , E_c 和 E_b , 通常有:

A. E_a 0, B. E_c 0, C. E_b 0, D. E_c E_a ;

5. 将一清洁的玻璃毛细管分别插入水和汞中, 毛细管内弯液面的半径分别为 $R(H_2O)$ 和 $R(Hg)$, 毛细管内液面高度分别为 $h(H_2O)$ 和 $h(Hg)$, 设毛细管外液平面高度为 0, 有:

A. $h(H_2O)$ 0, B. $h(Hg)$ 0, C. $R(H_2O)$ 0, D. $R(Hg)$ 0.

二、单选题 (按题号顺序将所选的英文字母写在答题纸上。每题 2 分, 共 20 分)

1. 范德华方程中的压力修正项对 V_m 的关系为: 正比于

A. V_m B. V_m^2 C. $1/V_m^2$ D. $1/V_m$

2. 一封闭系统进行的不可逆循环, 其热温商之和

A. 大于零 B. 小于零 C. 等于零 D. 不能确定

3. 1 mol A 与 2 mol B 组成的溶液, 体积为 1.00dm^3 , A 的偏摩尔体积 $V_A = 0.200\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 那么 B 的偏摩尔体积 V_B 为 ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$):

A. 0.400 B. 0.800 C. 1.00 D. 1.40

4. 下列哪个是化学势

A. $(\partial U/\partial n_i)_{T,p,n_j}$ B. $(\partial H/\partial n_i)_{T,p,n_j}$ C. $(\partial A/\partial n_i)_{T,p,n_j}$ D. $(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j}$

5. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在 1000K 下分解达到平衡, 体系的独立组分数和自由度分别为:

A. 2 和 0 B. 2 和 1 C. 1 和 0 D. 3 和 1

6. 若反应速率常数的量纲是 $[\text{压力}]^{1/2}\cdot[\text{时间}]^{-1}$, 则该反应级数为,

A. -0.5 B. 0 C. 0.5 D. 1.5

7. 强电解质 MgCl_2 溶液的浓度为 $0.010\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 则该溶液的离子平均浓度为 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

A. 0.010 B. 0.015 C. 0.016 D. 0.020

8. 用铜电极电解 $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 CuCl_2 水溶液, 在阳极上首先发生什么现象

A. 析出氢气 B. 析出氧气 C. 析出铜 D. 铜电极溶解

9. 表面反应控制的气固相催化反应 $A = B$, 若产物 B 的吸附很强, 则动力学表现为

A. 无级数反应 B. 一级反应 C. 二级反应 D. 对 B 为 -1 级

10. 下列各性质中不属于溶胶动力学性质的是

A. 电泳 B. 扩散 C. 布朗运动 D. 沉降平衡

三 (20 分)、1 mol 过冷水蒸气在 100 kPa, 298 K 下, 变成同温同压的液态水, 试求该过程的 ΔH , ΔS 和 ΔG 。
已知液态水和气态水的 $C_{p,m}$ 分别为 75.24 和 33.58 J·K⁻¹·mol⁻¹, 水在 100 kPa、373K 的气化热为 40.65 kJ·mol⁻¹。

四 (20 分)、已知 Mg (熔点为 648 °C, $M_r = 24.31$) 和 Cu (熔点为 1085 °C, $M_r = 63.55$) 形成两种化合物: MgCu₂ (熔点为 800 °C), Mg₂Cu (熔点为 580 °C); 形成三个低共熔混合物, 其组成 $w(\text{Mg}\%)$ 分别为 0.10, 0.33, 和 0.65, 它们的熔点分别为 690 °C, 560 °C 和 380 °C。

- (1) 利用以上数据绘制 Mg-Cu 体系的相图, 标出各相区的相态。
- (2) 画出组成 $w(\text{Mg}\%) = 0.25$, 900 °C 的熔体降温到 100 °C 时的步冷曲线。
- (3) 当 (2) 中的熔体 1kg 降温至无限接近 560 °C 时, 可得到何种化合物? 其质量为若干?

五 (20 分)、298K 时各物质的热力学数据如下表:

	NH ₄ Cl(s)	NH ₃ (g)	HCl(g)
$-\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	314.43	46.11	92.31
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	94.60	192.45	186.91

- (1) 求 298K 时 NH₄Cl(s) 的分解压力;
- (2) 估算 NH₄Cl(s) 在加盖的坩埚中的分解温度。

六 (20 分)、电池 Hg|Hg₂Br₂(s)|KBr(aq)|AgBr(s)|Ag, 在标准压力下, 电池电动势与温度的关系是:
 $E/\text{mV} = 68.04 + 0.312 \times (T/\text{K} - 298.15)$ 。

- (1) 写出通过 1F 电量时的电极反应与电池反应;
- (2) 计算 25°C 时该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

七 (20 分)、某二级反应 $A + B = C$ 的速率系数可用下式表示:

$$\lg \frac{k}{\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1}} = -\frac{2500}{T} + 7.74$$

- (1) 计算反应的活化能;
- (2) 在 300K 时, A 和 B 的浓度均为 0.0200 mol·dm⁻³, 求反应的半衰期。

八 (10) 设有一个有极大三维平动子组成的粒子体系, 运动于边长为 a 的立方容器中, 系统的体积、粒子质量和温度之间的关系为: $h^2/(8ma^2) = 10^{-19} k_B T$ 。

计算平动量子数为 1, 2, 3 和 1, 1, 2 两个能级上粒子分布数的比值。