



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B(可以使用计算器)

一、选择题 (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分) (答在答题纸上):

1. 恒容下, 一定量的理想气体, 当温度升高时内能将
(A) 降低
(B) 增加
(C) 不变
(D) 增加、减少不能确定
2. 在一容器中装有水, 水中通一电阻丝, 由蓄电池供电, 通电后水及电阻丝的温度均有提高, 今以水和电阻丝为体系, 其余为环境, 则有:
(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) $Q > 0, W < 0, \Delta U > 0$
3. 有一真空瓶子, 通过阀门和大气隔离, 当阀门打开时, 大气进入瓶内, 此时瓶内气体的温度将:
(A) 升高
(B) 降低
(C) 不变
(D) 不能确定
4. “封闭体系恒压过程中体系吸收的热量 Q_p 等于其焓的增量 ΔH ”, 这种说法
(A) 正确
(B) 需增加无非体积功的条件
(C) 需增加可逆过程的条件
(D) 需增加可逆过程与无非体积功的条件
5. 1mol 理想气体经历可逆绝热过程, 功的计算有下列几种, 其中哪一种是错误的
(A) $C_v(T_1 - T_2)$
(B) $C_p(T_1 - T_2)$
(C) $(P_1 V_1 - P_2 V_2)/(\gamma - 1)$
(D) $R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1)$
6. 在 100°C 和 25°C 之间工作的热机, 其最大效率为:
(A) 100%
(B) 75%
(C) 25%
(D) 20%
7. 反应(1): $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}); \quad \Delta_r H_m = 179.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应(2): $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}); \quad \Delta_r H_m = -107.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应(3): $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}); \quad \Delta_r H_m = -44.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应(4): $\text{CS}_2(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}); \quad \Delta_r H_m = -897.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
其中热效应 $|Q_p| > |Q_v|$ 的反应是

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

二、计算题：(共 8 小题，75 分)

1. (10 分)

$$T_0 = 273 \text{ K}, T_1 = 373 \text{ K}, T_2 = 473 \text{ K}, P_1 = P^\ominus, P_2 = 3 \times P^\ominus,$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= C_{p,m}(l)(T_1 - T_0) + \Delta_v H_m^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(g) dT + \Delta_f H_m(g, T_2) \Big|_{P_1}^{P_2} \\ &= 75.4 \times 100 + 40600 + [36.86T - 3.975 \times 10^{-4} T^2 + 3.067 \times 10^{-7} T^3] \Big|_{373}^{473} + 0 \\ &= 7540 + 40600 + [17378 - 13709] \\ &= 51809 \text{ J} = 51.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(5 分)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H_m^\ominus}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(g)}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \\ &= 75.4 \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{40600}{T_1} + [36.86 \ln \frac{T_2}{T_1} - 7.95 \times 10^{-4} (T_2 - T_1) + 4.60 \times 10^{-7} (T_2^2 - T_1^2)] - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\ &= 75.4 \ln \frac{373}{273} + \frac{40600}{373} + [36.86 \ln \frac{473}{373} - 7.95 \times 10^{-4} (473 - 373) + 4.60 \times 10^{-7} (473^2 - 373^2)] - R \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= 23.53 + 108.85 + [8.755 - 0.0795 + 0.0389] - 8.314 \ln 3 \\ &= 131.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \approx 132.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(5 分)

2. (10 分)

$$(1) \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p_{\text{总}}(1 - x_{B,g})}{p_A^*} = \frac{29390 \times (1 - 0.818)}{29570} = 0.181$$

(6 分)

$$(2) \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_{A,l}} = \frac{a_A}{1 - x_{B,l}} = \frac{0.181}{1 - 0.713} = 0.631$$

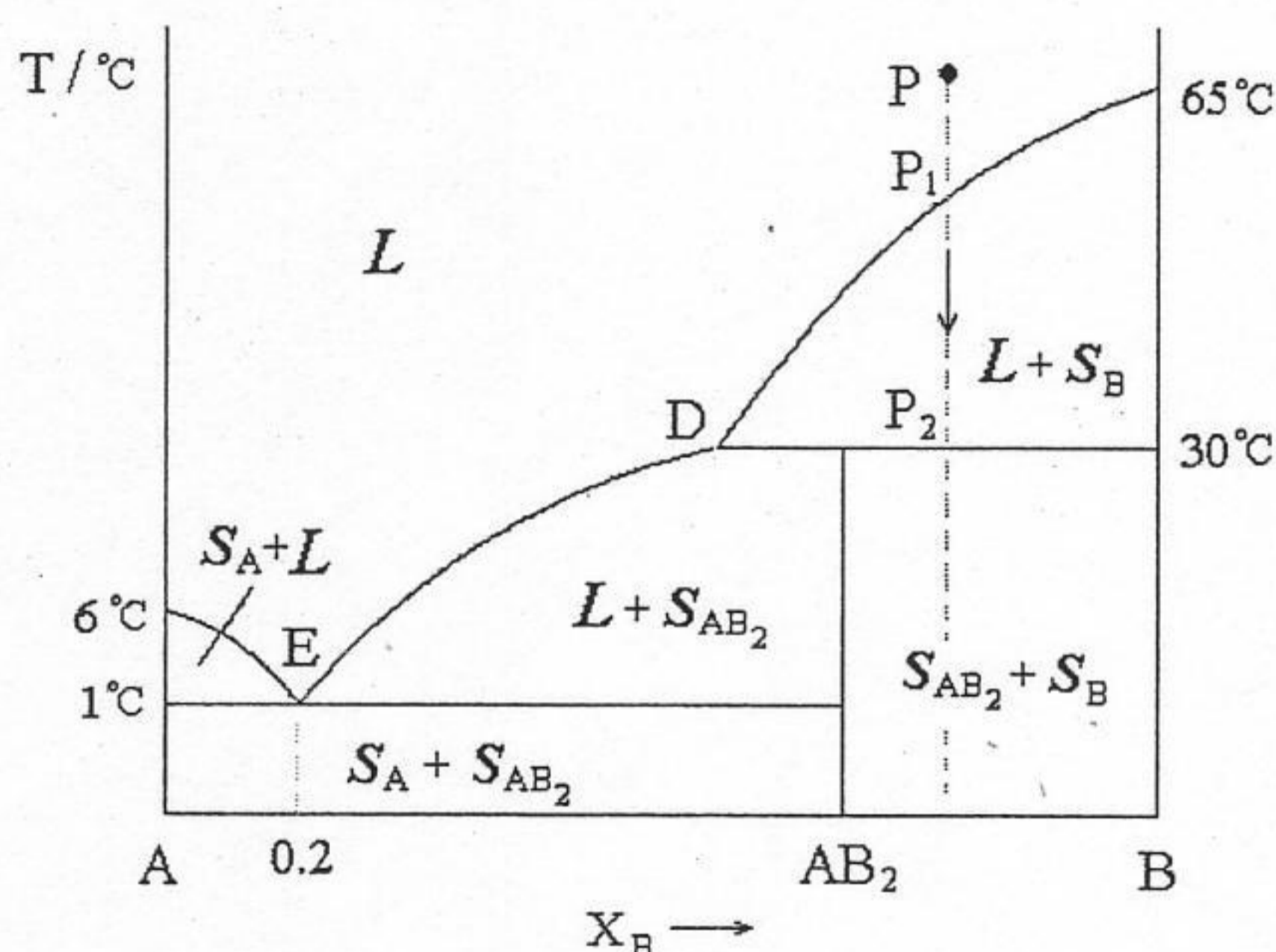
(4 分)

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

3. (10 分)

- (1) 图如下: (3 分)
- (2) 各区域的相态在相图中标出。 (3 分)
- (3) 含 B 为 0.8 的不饱和溶液为 P (如图) 冷却到 P_1 时有纯固相 B 析出, 继续冷却固相不断析出, 溶液组成沿 P_1D 曲线变化, 当冷却到 30°C 时, 发生下列反应:
 溶液 (组成为 D) + 固相 B \rightarrow 固体 AB_2 (不稳定化合物)
 此时体系三相平衡, $f^* = 0$, 温度不能改变。此温度下固体 AB_2 不断增加, 液相量不断减少, 直到溶液全部消失, 剩下固体 B 和 AB_2 , 温度又继续下降。 (4 分)



4. (10 分)

- (1) 设混合气体中 H_2S 的摩尔分数为 x , 则 H_2 的摩尔分数为 $1-x$:

$$\Delta_r G_m = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \frac{1-x}{x} \geq 0 \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Rightarrow \frac{1-x}{x} \geq \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-40250 + 32930}{8.314 \times 298}\right) = 19.19 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Rightarrow x \leq 0.050 \quad (2 \text{ 分})$$

- (2) $C = 4 - 1 = 3$

$$f = C - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2 \quad (3 \text{ 分})$$

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

5. (10 分)

令 c 及 n 分别表示反应产生的 O_2 的浓度及物质的量, 则

$$\begin{aligned} k &= 1/t \times \ln(c_0/c) = 1/t \times \ln(n_0/n) \\ &= 1/t \times \ln(V_\infty - V_0)/(V_t - V_0) \\ &= 2.54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (5 \text{ 分}) \\ (5 \text{ 分}) \end{array}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 0.693/k = 2729 \text{ s}$$

6. (10 分)

$$\Delta^\ddagger H_m^\ominus = E_a - 2RT = 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} A &= (k_B T / h c^\ominus) e^2 \exp(\Delta^\ddagger S_m^\ominus / R) \quad \text{所以} \quad \Delta^\ddagger S_m^\ominus = R \left[\ln \frac{h A c^\ominus}{k_B T} - 2 \right] \\ &= -67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分}) \\ \Delta^\ddagger G_m^\ominus &= \Delta^\ddagger H_m^\ominus - T \Delta^\ddagger S_m^\ominus = (18 + 20) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分}) \end{aligned}$$

7. (5 分)

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\gamma_{\text{汞-乙}} - \gamma_{\text{汞-水}}}{\gamma_{\text{乙-水}}} = \frac{0.379 - 0.375}{0.0107} = 0.374 \\ \theta &= 68^\circ \end{aligned}$$

8. (10 分)

$$\begin{aligned} (1) \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Cu} &= 2\text{Cu}^+ \\ \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 2\Delta_r G_m^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) \\ &= -2F\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2F\phi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) \\ &= 2 \times 96500 \times (0.521 - 0.337) = 35512 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分}) \end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = 5.97 \times 10^{-7} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] &= (2x)^2 / (0.01 - x) = K^\ominus \\ x &= 3.85 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$[\text{Cu}^+] = 2x = 7.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ = 2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ \quad E^\ominus = -0.631 \text{ V} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -60.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

- (A) (1), (4)
 (B) (1), (2)
 (C) (1), (3)
 (D) (4), (3)
8. 石墨 (C) 和金刚石 (C) 在 25°C、101325 Pa 下的标准燃烧热分别为 $-393.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则金刚石的标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$
 (A) $-393.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (B) $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (C) $-1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (D) $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9. 一定量的理想气体从同一初态分别经历: (1)等温可逆膨胀; (2)绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1, V_2 , 则
 (A) $V_1 > V_2$
 (B) $V_1 < V_2$
 (C) $V_1 = V_2$
 (D) 无法确定
10. 理想气体等温过程的 ΔF
 (A) $> \Delta G$
 (B) $< \Delta G$
 (C) $= \Delta G$
 (D) 无法确定
11. A、B、C 三种物质组成的溶液, 物质 C 的偏摩尔量为:
 (A) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n_C}\right)_{T,P,n_A,n_B}$
 (B) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)_{T,P,n_A,n_B}$
 (C) $\left(\frac{\partial F}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B,n_C}$
 (D) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_C}\right)_{S,P,n_A,n_B}$
12. 玻尔兹曼分布
 (A) 是最概然分布, 但不是平衡分布
 (B) 是平衡分布, 但不是最概然分布
 (C) 既是最概然分布, 又是平衡分布
 (D) 既不是最概然分布, 也不是平衡分布
13. 有 6 个独立的定位粒子, 分布在三个能量为 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ 的能级上, 能级非简并, 各能级上的分布数依次为 $N_0 = 3, N_1 = 2, N_2 = 1$, 则此种分布的微观状态数在下列表示式中哪一种是错误的:
 (A) $P_6^3 P_3^2 P_1^1$
 (B) $C_6^3 C_3^2 C_1^1$
 (C) $6!/(3!2!1!)$
 (D) $\{6!/[(3!)(6-3)!]\} \cdot \{3!/[(2!)(3-2)!]\} \cdot \{1!/[(1!)(1-1)!]\}$
14. 关于配分函数, 下面哪一点是不正确的:

- (A) 粒子的配分函数是一个粒子所有可能状态的玻尔兹曼因子之和
- (B) 并不是所有配分函数都无量纲
- (C) 粒子的配分函数只有在独立粒子体系中才有意义
- (D) 只有平动配分函数才与体系的压力有关

15. 2 mol CO_2 分子的转动能 U_r 为:

- (A) $(1/2)RT$
- (B) RT
- (C) $(3/2)RT$
- (D) $2RT$

16. 双原子分子以平衡位置为能量零点, 则其振动的零点能等于

- (A) $k_B T$
- (B) $(1/2) k_B T$
- (C) $h\nu$
- (D) $(1/2)h\nu$

17. 三维平动子的平动能 $\varepsilon_t = 6h^2/(8mV^{2/3})$, 能级的简并度为:

- (A) 1
- (B) 3
- (C) 6
- (D) 0

18. 忽略 CO 和 N_2 的振动运动对熵的贡献差别。CO 和 N_2 的摩尔熵的大小关系为:

- (A) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$
- (B) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$
- (C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$
- (D) 无法确定

19. 对于理想的液体混合物:

- (A) $\Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}S = 0$
- (B) $\Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$
- (C) $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}H = 0$
- (D) $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}S = 0$

20. 主要取决于溶解在溶液中粒子的数目, 而不取决于这些粒子的性质的特性叫:

- (A) 一般特性
- (B) 依数性特性
- (C) 各向同性特性
- (D) 等电子特性

21. 已知 A 和 B 可构成固熔体。在 A 中, 若加入 B 可使 A 的熔点提高, 则 B 在此固熔体中的含量必_____B 在液相中的含量。

- (A) 大于
- (B) 小于
- (C) 等于
- (D) 不能确定

22. 在 101325 Pa 的压力下, I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡 (无固态碘的存在), 则该体系的自由度为:

- (A) $f^* = 0$

- (B) $f^* = 1$
 (C) $f^* = 2$
 (D) $f^* = 3$

23. 在等温等压下, 当反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 该反应能否进行?

- (A) 能正向自发进行
 (B) 能逆向自发进行
 (C) 不能判断
 (D) 不能进行

24. 表面压的单位是:

- (A) $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ (B) $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
 (C) $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ (D) $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

25. 两个活化能不相同的反应, 如 $E_2 < E_1$, 且都在相同的升温度区间内升温, 则:

- (A) $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$
 (B) $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$
 (C) $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$
 (D) $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

26. $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$ 中的 $[\eta]$ 是:

- (A) 无限稀溶液的粘度 (B) 相对粘度
 (C) 增比粘度 (D) 特性粘度

27. 已知某气体 A 在催化剂上的吸附活化能 E_a 与覆盖度 θ 的关系如下 $E_a = E_a^0 + r\theta$, r 为常数, 则其吸附速率服从下列那种方程式?

- (A) Langmuir 速率方程式 (B) Elovich 速率方程式
 (C) Kwan 速率方程式 (D) 以上 A、B、C 皆可

28. 铅蓄电池工作时发生的电池反应为:

- (A) $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$
 (B) $2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
 (C) $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
 (D) $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$

29. 反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 在温度 T 时的速率方程为 $d[\text{B}]/dt = k_B[\text{A}]$, 则此反应的半衰期为:

- (A) $\ln 2/k_B$
 (B) $2 \ln 2/k_B$
 (C) $k_B \ln 2$
 (D) $2k_B \ln 2$

30. 298 K 时, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaAc 溶液的离子平均活度系数分别为 $\gamma_{\pm 1}$ 和 $\gamma_{\pm 2}$, 则有

- (A) $\gamma_{\pm 1} = \gamma_{\pm 2}$ (B) $\gamma_{\pm 1} > \gamma_{\pm 2}$
 (C) $\gamma_{\pm 1} < \gamma_{\pm 2}$ (D) $\gamma_{\pm 1} \geq \gamma_{\pm 2}$

31. 在大分子溶液中加入大量的电解质,使其发生聚沉的现象称为盐析,产生盐析的主要原因是:

- (A) 电解质离子强烈的水化作用使大分子去水化
 (B) 降低了动电电位
 (C) 由于电解质的加入,使大分子溶液处于等电点
 (D) 动电电位的降低和去水化作用的综合效应

32. 等温下,决定电极-溶液界面处电位差的主要因素为:

- (A) 电极表面状态
 (B) 溶液中相关离子的活度
 (C) 电极和溶液的接触面积
 (D) 电极的本性和溶液中相关离子的浓度

33. 反应 $A + BC \rightarrow AB + C$ 的焓变 $\Delta_r H_m > 0$, A, C 是自由基, ε_{AB} , ε_{BC} 是分子 AB, BC 的摩尔键焓。以下哪个关系式可以近似估算该反应的活化能 E_a ?

- (A) $0.055\varepsilon_{AB}$ (B) $0.055\varepsilon_{AB} + \Delta_r H_m$
 (C) $0.055\varepsilon_{BC}$ (D) $0.055\varepsilon_{BC} - \Delta_r H_m$

34. 实验室的真空烘箱上接一压力真空表。若该表头指示值为 99.75 kPa, 则烘箱内的实际压力为多少? (设实验室气压为 101.33 kPa)

- (A) 201.08 kPa
 (B) 101.33 kPa
 (C) 99.75 kPa
 (D) 1.58 kPa

35. 混合等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液, 得到一溶胶体系, 分别加入 (1) MgSO_4 ; (2) CaCl_2 ; (3) Na_2SO_4 , 则其聚沉能力大小是:

- (A) (1) > (2) > (3)
 (B) (2) > (1) > (3)
 (C) (3) > (1) > (2)
 (D) (3) > (2) > (1)

36. 下列科学家中提出了强电解质完全解离理论的是:

- (A) Arrhenius (B) Ostwald
 (C) Debye and Huckel (D) Lewis

37. 两液体 A 和 B 表面张力 $\gamma_A = \gamma_B$, 密度 $\rho_A = 2\rho_B$, 一毛细管插入 A 中液面上升 2.0 cm, 插入 B 中液面上升多少? (假定两液体皆完全润湿管壁)

- (A) 1.0 cm (B) 2.0 cm
 (C) 4.0 cm (D) 5.0 cm

38. 电池短路时:

- (A) 电池的电动势趋于零
 (B) 电池所做电功要小于可逆放电时的功
 (C) 这时反应的热效应 $Q_p = \Delta_r H_m$
 (D) 瞬间可作极大电功

39. 电解熔融 NaCl 时, 用 10 A 的电流通电 5 min, 能产生多少金属钠? ($M(\text{Na}) = 23$)

(A) 0.715 g
(C) 23 g

(B) 2.545 g
(D) 2.08 g

40. 质量摩尔浓度为 m 的 Na_3PO_4 溶液, 平均活度系数为 γ_{\pm} , 则电解质的活度为:

- (A) $a_{\text{B}} = 4(m/m^{\ominus})^4 (\gamma_{\pm})^4$
(B) $a_{\text{B}} = 4(m/m^{\ominus}) (\gamma_{\pm})^4$
(C) $a_{\text{B}} = 27(m/m^{\ominus})^4 (\gamma_{\pm})^4$
(D) $a_{\text{B}} = 27(m/m^{\ominus}) (\gamma_{\pm})^4$

41. AgCl 在以下溶液中溶解度递增次序为:

- (a) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaNO}_3$ (b) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ (c) H_2O
(d) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (e) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaBr}$

- (A) (a) < (b) < (c) < (d) < (e)
(B) (b) < (c) < (a) < (d) < (e)
(C) (c) < (a) < (b) < (e) < (d)
(D) (c) < (b) < (a) < (e) < (d)

42. 把细长不渗水的两张纸条平行地放在水面上, 中间留少许距离, 小心地在中间滴一滴肥皂水, 则两纸条间距离将

- (A) 增大
(B) 缩小
(C) 不变
(D) 以上三种情况都有可能发生

43. 氢氧燃料电池的电动势将

- (A) 随电解质溶液的 pH 增大而增大
(B) 随电解质溶液的 pH 增大而减小
(C) 不随电解质溶液的 pH 变化而变化
(D) 与电解质溶液的 pH 关系不能简单确定

44. 室温下无限稀释的水溶液中, 离子摩尔电导率最大的是:

- (A) $\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$ (B) $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$
(C) NH_4^{+} (D) OH^{-}

45. 在催化剂 M_0 表面上吸附 NH_3 分子进行分解反应 (对产物不吸附), 并且表面反应为速控步, 当 NH_3 压力很大时, 该反应的半衰期公式为:

- (A) $t_{\frac{1}{2}} = (\ln 2)/k$
(B) $t_{\frac{1}{2}} = 1/(kp^0)$
(C) $t_{\frac{1}{2}} = k(p^0)^{1/2}$
(D) $t_{\frac{1}{2}} = p^0/2k$

(p^0 为 NH_3 的初始压力)

46. 满足电池能量可逆条件的要求是:

- (A) 电池内通过较大电流
(B) 没有电流通过电池
(C) 有限电流通过电池
(D) 有一无限小的电流通过电池

47. 反应 $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}_2$ 的速率在温度升高时反而下降, 这是因为
 (A) 该反应是一个光化学反应
 (B) 该反应催化剂的活性随温度升高而下降
 (C) 速控步前快速平衡步骤放热显著
 (D) 这是一个放热的复杂反应
48. 两半电池之间使用盐桥, 测得电动势为 0.059 V, 当盐桥拿走, 使两溶液接触, 这时测得电动势为 0.048 V, 向液接电势值为:
 (A) -0.011 V (B) 0.011 V
 (C) 0.107 V (D) -0.107 V
49. LiCl 的无限稀释摩尔电导率为 $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 298 K 时, 测得 LiCl 稀溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.3364, 则 Cl^- 离子的摩尔电导率 $\lambda_{\text{m}}(\text{Cl}^-)$ 为:
 (A) $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 (B) $113.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $38.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 (D) $76.33 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
50. 乙醇水溶液表面张力 $\gamma = (72 - 0.5a + 0.2a^2) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 若表面超额 $\Gamma > 0$, 则活度:
 (A) $a > 1.25$
 (B) $a = 0.25$
 (C) $a < 1.25$
 (D) $a = 0.5$

二、计算题 (共 8 题, 75 分) (答在答题纸上):

1. (10 分)

试计算 0°C 、 p^\ominus 下的一摩尔液体水变成 200°C 、 $3 \times p^\ominus$ 下的水蒸汽过程中, 体系的 ΔH 及 ΔS 。假设液态水具有固定的热容 ($75.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 且水蒸汽为理想气体, 已知水的摩尔汽化热 $\Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}^\ominus$ 为 $40.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水蒸汽摩尔热容的计算公式如下:

$$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 36.86 - 7.95 \times 10^{-4} (T/\text{K}) + 9.20 \times 10^{-7} (T/\text{K})^2$$

2. (10 分)

三氯甲烷 (A) 和丙酮 (B) 所组成的液体混合物, 若液相的组成为 $x_{B,l} = 0.713$, 则在 301.35 K 时的总蒸气压为 29.39 kPa , 蒸气相中 $x_{B,g} = 0.818$ 。已知在该温度时, 纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57 kPa , 试求:

- (1) 混合液中 A 的活度;
- (2) A 的活度系数。

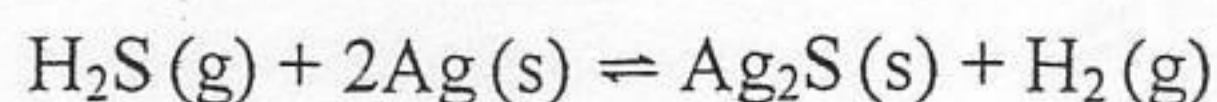
3. (10 分)

苯 (A) 和二苯基甲醇 (B) 的正常熔点分别为 6°C 和 65°C , 两种纯态物不互溶, 低共熔点为 1°C , 低共熔液中含 B 为 0.2 (摩尔分数), A 和 B 可形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解。

- (1) 根据以上数据画出苯-二苯基甲醇的 $T-x$ 示意图;
- (2) 标出各区域的相态;
- (3) 说明含 B 的摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液在冷却过程中的变化情况。

4. (10 分)

银可能受到 H_2S 气体的腐蚀而发生下列反应:



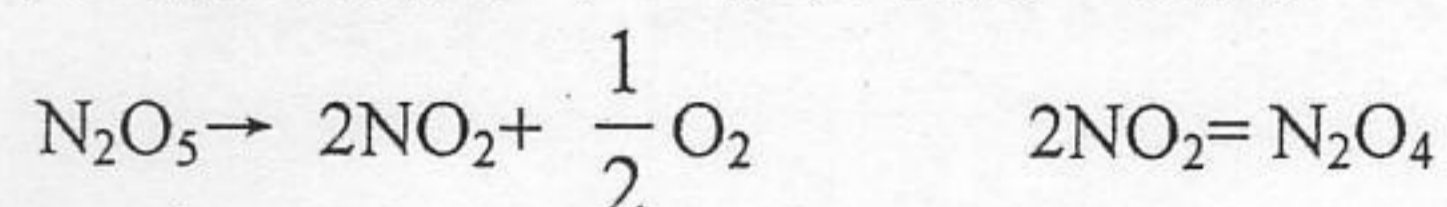
请问:

(1) 在 298K, 101325 Pa 下, H_2S 和 H_2 的混合气体中 H_2S 的摩尔分数低于多少时才不致使 Ag 发生腐蚀? 已知: 298K 下, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-40.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-32.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 该平衡体系的自由度为几?

5. (10 分)

N_2O_5 在惰性溶剂中 (CCl_4) 分解是一级反应:



分解产物 NO_2 , N_2O_4 都能溶于 CCl_4 中, 而 O_2 则不溶, 在恒温、恒压下测定 O_2 的体积, 实验在 46°C 时进行, 当 O_2 的体积为 10.75 cm^3 时, 开始计时 ($t=0$), 当 $t=2400 \text{ s}$ 时, O_2 的体积为 29.65 cm^3 , 反应完后 ($t \rightarrow \infty$), O_2 的体积为 45.50 cm^3 , 试求反应的 k 及 $t_{1/2}$ 。

6. (10 分)

$\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3^\ddagger \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ 气相反应, 已知 298 K 时, $E_a = 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 求该基元反应的 $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$, $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$, $\Delta^\ddagger G_m^\ominus$ 。 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

7. (5 分)

20°C 时, 乙醚-水、汞-乙醚、汞-水的界面张力 γ 分别为: $0.0107 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $0.379 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $0.375 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 试求其接触角。。

8. (10 分)

根据下表

电极反应	$\phi^\ominus (298 \text{ K})/\text{V}$
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0.521
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Cu}$	-0.11
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0.337

(1) 当在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 的溶液中加入过量的 Cu 时, 计算反应 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ 的平衡常数 K^\ominus 和 Cu^+ 的平衡浓度。

(2) 计算 298 K 时反应 $2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

2004

中国科学院 & 中国科学技术大学
2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称: 物理化学 B

一、选择题: (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分)

1、B, 2、B, 3、A, 4、B, 5、B, 6、D, 7、C, 8、D, 9、A, 10、C,
11、B, 12、C, 13、A, 14、B, 15、D, 16、D, 17、B, 18、A, 19、C, 20、B,
21、A, 22、C, 23、C, 24、C, 25、B, 26、D, 27、B, 28、C, 29、B, 30、A,
31、D, 32、D, 33、B, 34、D, 35、C, 36、C, 37、C, 38、C, 39、A, 40、C,
41、B, 42、A, 43、C, 44、D, 45、D, 46、D, 47、C, 48、A, 49、A, 50、C,