

2004 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目: 物理化学

招生专业: 物理化学专业

说明: 做本试卷可以使用计算器。

考生注意:

无论以下试题中是否有答题位置, 均应将答案做在考场另发的答题纸上 (写明题号)。

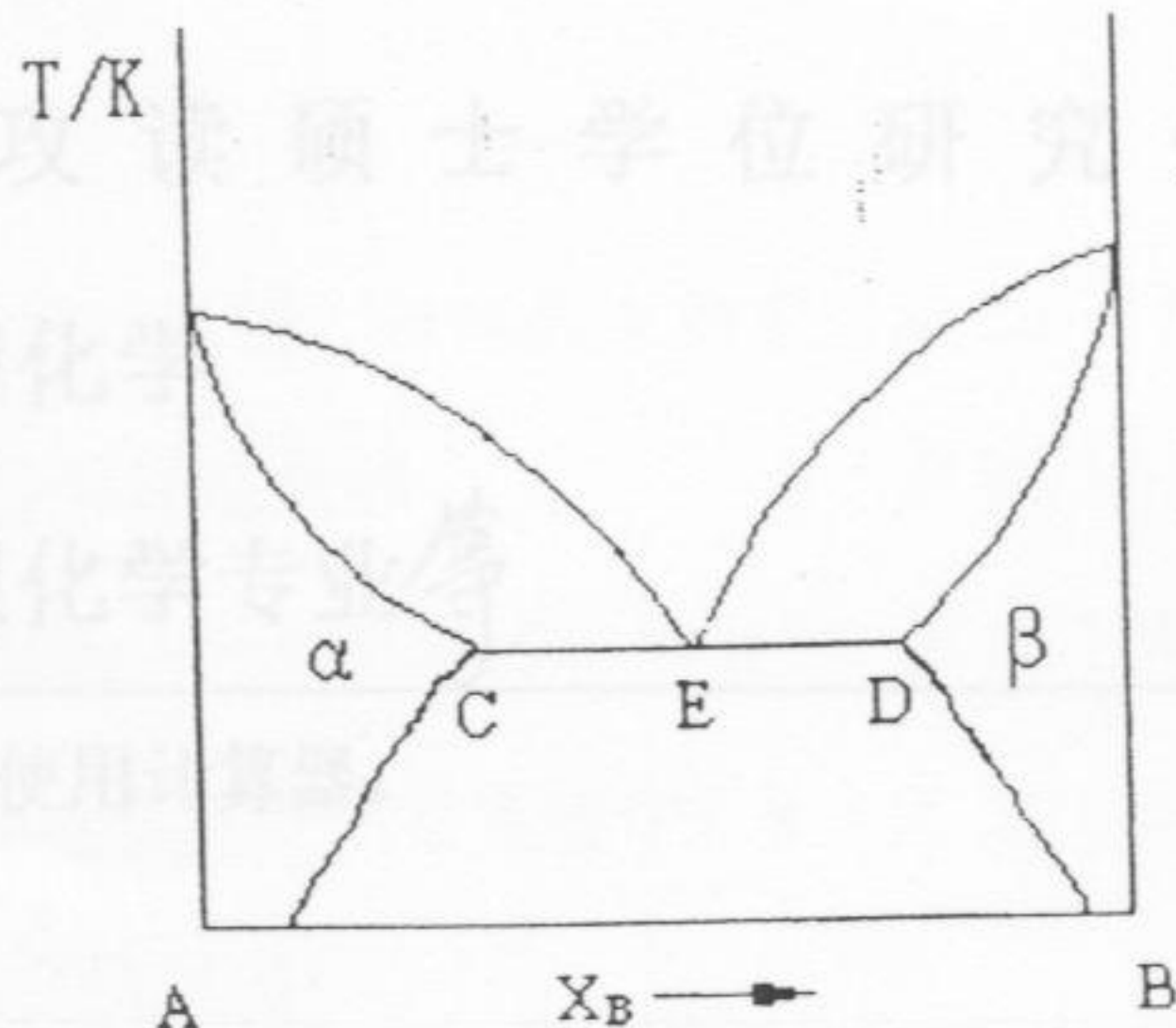
一 单选题 (每题 2 分, 共 26 分)

- 1 在一绝热的恒容箱内, 将 $\text{NO}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 混合, 并经过一定的时间达到平衡。假设气体都是理想的, 则该过程肯定都不为零的量是
 A Q 、 W 、 ΔU B Q 、 ΔU 、 ΔH C ΔH 、 ΔS 、 ΔG D ΔS 、 ΔU 、 W
- 2 对于一个组成不变的均相封闭系统, 若已知 T 、 P 和 G , 便可用它们表征其它状态性质, 下面的表达式不正确的是
 A $(\partial G/\partial p)_T = V$ B $(\partial G/\partial T)_p = -S$
 C $U = G - T(\partial G/\partial T)_p + p(\partial G/\partial p)_T$ D $H = G - T(\partial G/\partial T)_p$
- 3 下列四种状态纯 H_2O 的化学势最大的是
 A 373.15K , p^θ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的化学势 μ_1 B 373.15K , p^θ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_2
 C 373.15K , $2p^\theta$ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的化学势 μ_3 D 373.15K , $2p^\theta$ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_4
- 4 在等质量的水、氯仿、乙醇和四氯化碳中分别溶入 10g 非挥发性物质 B 形成稀溶液。已知它们的沸点升高常数依次为 0.52 、 3.85 、 1.19 、 5.02 , 溶液沸点升高最多的是
 A 氯仿 B 水 C 乙醇 D 四氯化碳
- 5 硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物。在 101325Pa 的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有
 A 3 种 B 2 种 C 1 种 D 不可能与硫酸水合物与之平衡共存
- 6 298K 时, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\theta = 130.17\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。为了使 CaCO_3 顺利分解, 可采取的最合适的措施是
 A 降低 CO_2 的压力, 减少 CaO 的量 B 降低温度和 CO_2 的压力
 C 升高温度, 密封容器 D 升高温度, 降低 CO_2 的压力
- 7 经典粒子零点能标度的选择不同时, 必定影响
 A 配分函数的值 B 粒子的分布规律
 C 系统的微观状态数 D 各个能级上粒子的分布数

- 8 下列电池的电动势与电解质溶液的 pH 值无关的是
 A $\text{Hg(l), HgO(s)} \mid \text{NaOH(a)} \parallel \text{饱和甘汞电极}$ B $\text{Pt, H}_2(\text{p}^0) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) \mid \text{O}_2(\text{p}^0), \text{Pt}$
 C 玻璃电极 $\parallel \text{CH}_3\text{COONa(a)} \parallel \text{饱和甘汞电极}$ D 甘汞电极 $\parallel \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{a}) \mid \text{醌氢醌电极}$
- 9 某一反应的活化能为 60 kJ/mol 。当温度为 300K 时, 温度每增加 1K , 反应的速率常数增加的百分数约为
 A 2.0% B 4.0% C 8.0% D 16.0%
- 10 在一定温度时, 水可以在某固体上铺展, 界面张力 γ_{s-g} 、 γ_{l-g} 之间的关系应为
 A $\gamma_{l-g} + \gamma_{s-g} > \gamma_{l-s}$ B $\gamma_{s-g} - \gamma_{l-g} > \gamma_{l-s}$ C $\gamma_{l-g} + \gamma_{l-s} > \gamma_{s-g}$ D $\gamma_{l-g} - \gamma_{l-s} > \gamma_{s-g}$
- 11 不能用伏特计来精确测量电池电动势是由于
 A 伏特计的精确度不够 B 伏特计测出的只是两电极上的电位降
 C 用伏特计测量时, 有电流通过, 因此电池电动势会变化 D 使用伏特计操作太麻烦
- 12 在用光度法测定 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{FeSCN}]^{2+}$ 平衡常数时, 标准 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ 的浓度是依据
 A 用极纯的 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ 配制 B 用 Fe^{3+} 和 SCN^- 按比例配制
 C 使 SCN^- 浓度大大超过 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的浓度就可以作为 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ 的浓度
 D 使 Fe^{3+} 的起始浓度大大超过 SCN^- 的起始浓度就可以作为 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ 的浓度
- 13 蔗糖水解反应速度常数 k 测定实验中, 如果没有对旋光仪的零点进行校正, 则
 A 对实验结果肯定有影响 B 根据数据处理, 可能 k 值偏小
 C 根据数据处理, 可能 k 值偏大 D 根据数据处理, 实际上对结果无影响

二 填空题 (1-4 每题 4 分, 5-10 每题 2 分, 共 28 分)

- 1 已知水的凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甘油的相对分子质量 $M_r = 92$ 。要使水在 -10°C 时不结冰, 每 kg 水中至少应加入甘油 () g 。
- 2 已知 298K 时反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r S_m^\theta$ 为 $160.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓依次为 $-1206.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-635.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则可估算 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的转折温度为 ()。
- 3 若将双原子分子看作是一维谐振子, I_2 分子的振动能级间隔是 $0.414 \times 10^{-20} \text{ J}$, 在 27°C 时, 可计算得粒子在相邻能级上平衡分布的分子数之比为 ()。已知玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
- 4 1 mol 双原子分子气体, 当温度由 T_1 升至 T_2 时, 假定转动惯量不变, $T_2 = 2T_1$, 系统的转动熵变是 ()。
- 5 DLVO 理论认为分散相粒子的总势能 V 可以用粒子间的 () 斥力势能与 () 吸引势能之和来表示。
- 6 利用阿贝折射仪测量液体的折射率, 如果调节棱镜角度及色散补偿器后, 仍不能得到清晰的明暗分界线, 其原因可能是 ()。
- 7 利用沸点仪测定双液系相图时, 沸点总是不稳定, 可能是 ()。
- 8 测定铅的步冷曲线时, 如果温度始终不出现平台, 可能的原因是 ()。
- 9 饱和蒸汽压测定中, 测定的两次大气下沸点相同, 说明 ()。
- 10 如图, 在二组分体系的低共熔点 E 的物系, 自由度 f 为 (), 其各相组成为 ()。



三 简答题（每题 4 分，共 32 分）

- 1 mol 始态为 100°C , p^θ 的水，在一体积合适的真空玻璃瓶中蒸发，最终成为同温同压的水蒸气。某同学根据公式 $dG = Vdp - SdT$ ，算得该过程的 $\Delta G = 0$ ，又认为始态与终态的温度、压力都没变，所以得出“上述过程为可逆过程”的结论，你是否同意这一结论？为什么？
- 在不同的电导池中对同一电解质溶液进行测量，所得的电导、电导率、摩尔电导率是否都相同？电导率和摩尔电导率在表示溶液导电能力方面有何不同？
- 简述阿累尼乌斯（Arrhenius）公式适用的条件是什么？
- 试回答何谓毛细管凝聚现象以及发生的原因，并举例说明之。
- 溶胶在热力学上是不稳定的体系，为什么它能较长时间稳定存在？
- 根据乙酸乙酯皂化反应的特征，可以用几种方法测定反应的速率常数，并简要说明原理。
- 简要说明为什么可以用旋光仪测定蔗糖水解反应的速率常数。
- 简要说明燃烧热测定的实验原理，并解释为什么要进行温度校正。

四（10 分）已知水在 0°C , 100kPa 下熔化焓为 $6.009\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；水和冰的等压摩尔热容分别为 $75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；冰在 -5°C 时的蒸气压为 401Pa 。试计算：

- （1） $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, -5^\circ\text{C}, 100\text{kPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}, -5^\circ\text{C}, 100\text{kPa})$ 的 ΔG （以 1mol 为基准）；
- （2） 过冷水在 -5°C 时的蒸气压。

五（8 分）A、B 二组分在液态完全互溶，已知液体 B 在 80°C 下蒸气压为 101.325kPa ，汽化焓为 $30.76\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；组分 A 的正常沸点比组分 B 的正常沸点高 10°C 。在 101.325kPa 下，将 8mol A 和 2mol B 混合加热到 60°C 产生第一个气泡，其组成为 $y_B = 0.4$ ；继续在 101.325kPa 下恒压封闭加热到 70°C ，剩下最后一滴溶液其组成为 $X_B = 0.1$ 。将 7mol B 和 3mol A 气体混合，在 101.325kPa 下冷却到 65°C 产生第一滴液体，其组成为 $X_B = 0.9$ ，继续定压封闭冷却到 55°C 时剩下最后一个气泡，其组成 $y_B = 0.6$ 。

- （1） 画出此二组分系统在 101.325kPa 下的沸点-组成图，并标出各相区；
- （2） 求 8mol B 和 2mol A 的混合物在 101.325kPa 、 65°C 时，平衡气相中的物质的量。

六 (10 分) 已知理想气体反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$, 在 25°C 时反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 与 $\Delta_r S_m^\theta$ 分别为 $180.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $24.81 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。若上述反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$,

- (1) 求当上述反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 为 $125.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 反应温度为多少?
- (2) 求反应 $\text{NO}(\text{g}) = 1/2\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 在题 (1) 所求温度下的标准平衡常数 K^θ ;
- (3) 在题 (1) 的温度下, 若反应开始时只有氮气与氧气, 且其物质的量之比为 1: 1, 求氮的平衡转化率。

七 (10 分) (1) 若 298K 时水的离子积 K_w 为 10^{-14} , 试求电极 OH^-/H_2 的标准电极电势;

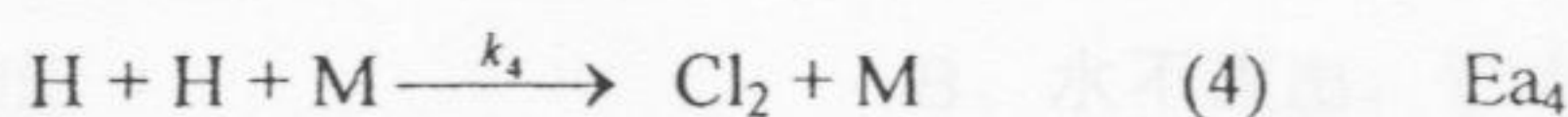
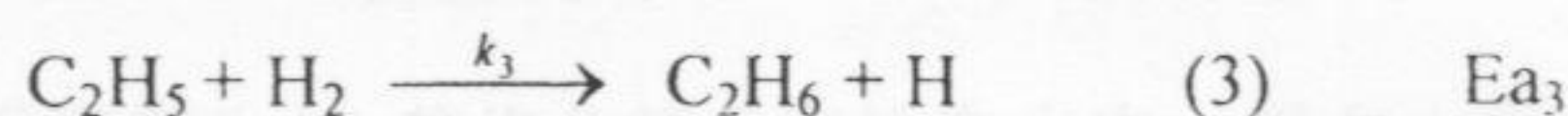
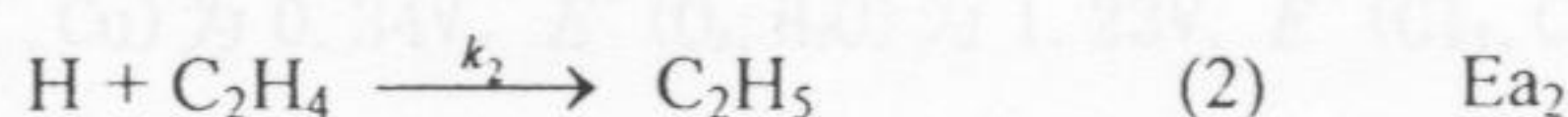
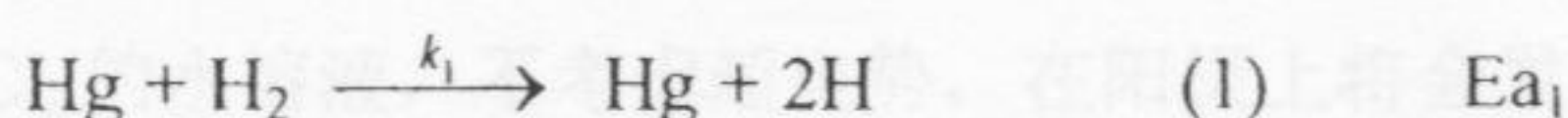
(2) 已知 298K 时, $\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\theta = 0.796\text{V}$, Hg_2SO_4 的活度积为 8.2×10^{-7} 。试通过设计电池,

求标准电极电势 $\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}}^\theta$ 为多少?

八 (8 分) 在室温时, 某铁桶内盛放 $\text{pH} = 3.0$ 的溶液。若以金属表面附近该金属离子的浓度达到 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ 时作为金属被腐蚀的标准, 已知 $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\theta = -0.440\text{V}$, 试通过有关的计算, 讨论铁桶有否可能被腐蚀。

九 (10 分) 某物质 A 的分解为二级反应。(1) 若在 300K 时, 当反应进行到 A 消耗三分之一时所需时间为 2.0 分钟; 若 A 继续反应掉同样的这些量应需多长时间? (2) 若在 320K 时, 物质 A 分解消耗三分之二所需的时间为 2.0 分钟, 试求反应的话化能。

十 (8 分) 在汞蒸气作用下, 气相乙烯加氢反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Hg}} \text{C}_2\text{H}_6$ 的历程如下:



试推导生成 C_2H_6 的速率表示式、反应的表现活化能 E_a 与有关基元反应活化能的关系式。