

1998 年中国科学院物理化学考研试题
考研加油站收集整理 <http://www.kaoyan.com>

中国科学院

一九九八年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称:物理化学

一、选择题(10分)

1. 在 298K 时,蒸气苯在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,在 40Pa 时覆盖度 $\theta=0.05$,当 $\theta=0.5$ 时苯气体的平衡压力为 ()
(A)400Pa, (B)750Pa, (C)1000Pa, (D)200Pa.
2. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶,电解质聚沉能力最强的是 ()
(A) $K_3[Fe(CN)_6]$, (B) $MgSO_4$, (C) $FeCl_3$, (D) $NaCl$.
3. 25℃时,同浓度稀溶液 LiI, HI, LiCl 中的摩尔电导率 $\lambda_m(LiI)$, $\lambda_m(H^+)$, $\lambda_m(LiCl)$ 值分别为 1.17×10^{-2} , 3.50×10^{-2} 和 $1.15 \times 10^{-2} S \cdot m^2/mol$, LiCl 中的 Li^+ 移数为 0.34, 设其中的电解质完全电离,则 HI 中 H^+ 的迁移数为 ()
(A)0.18, (B)0.82, (C)0.34, (D)0.66
4. 溶胶与大分子溶液的相同点是 ()
(A)是热力学稳定体系 (B)是热力学不稳定体系
(C)是动力学稳定体系 (D)是动力学不稳定体系
5. 反应 $A \xrightarrow{k_1} B(1) \xrightarrow{k_2} D(1)$, 已知反应 (1) 的活化能 E_1 大于反应 (2) 的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例?
(A)提高反应温度 (B)延长反应时间
(C)加入适当催化剂 (D)降低反应温度

二、计算题

1. (5分)

等温等压(298.15K, P°)条件下,某一化学反应在不作非体积功条件下进行,放热 40.0kJ/mol,若该反应通过可逆电池来完成,则吸热 4.00kJ/mol,求该学反应的熵变 $\Delta_r S_m^\circ$.

2. (12分)

• 123 •

1mol 液体 A, 在 P^* 及正常沸点 T_b 下, 在真空容器中蒸发, 最终变为与初态同温 (T_b), 同压 (P^*) 的 1mol 蒸气 A。设蒸气为理想气体, 与气体体积相比, 液体的体积可忽略不计。已知液体 A 在 60°C 时饱和蒸气压为 0.50 P^* , 蒸发热为 35.00 kJ/mol, 并设蒸发热与温度无关。

- (1) 计算该液体的正常沸点 T_b (即压力为 P^* 时的沸点)。
- (2) 计算过程的 ΔU , Q , ΔS , ΔG 。

3. (12 分)

定压 P^* 时, 氯化钾和氟硼酸形成稳定化合物 $KCl \cdot K_2T.F_3$ (用 C 表示), 其熔点为 758°C。KCl 的摩尔分数分别为 0.2 和 0.8 时, C 分别与 KCl, $K_2T.F_3$ 形成两个低共熔体, 低共熔点都为 700°C。KCl 与 $K_2T.F_3$ 的熔点分别为 770°C 及 726°C。

- (1) 画出 KCl 和 $K_2T.F_3$ 体系的相图。
- (2) 标明相图中各区的相态。
- (3) 计算该体系在低共熔点的条件自由度 f^* 是多少?

4. (14 分)

气相化学反应, $(CH_3)_3CHOH(g) \rightarrow (CH_3)_3CO(g) + H_2(g)$ 已知 457.4K 时的 $K_f^* = 0.36$, 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^* = -61.5 \text{ kJ/mol}$, 在涉及的温度范围内, $\Delta_f C_p = 16.72 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 。

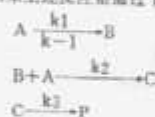
- (1) 求 $\ln K_f^*$ 与温度 T 的函数关系式。
- (2) 求 500K 时的 K_f^* 及 $\Delta_r G_m^*$ 。

5. (10 分)

某一步是一种反应物 A 的二级反应, $2A \rightarrow P$, 此反应的速率常数可用下式表示:

$$k = 4.0 \times 10^{13} \exp\{-145200/RT\} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

- (1) 在 600K 时, 当反应物 A 的初始浓度为 0.1 mol/dm³ 时, 此反应的半寿期为多少?
- (2) 试问 300K 时此反应的阿伦尼乌斯活化能 E_a 是多少?
- (3) 如果上述反应是通过下列历程进行的:



其中 B 和 C 是活性中间产物, P 为终产物, 试问在什么条件下反应速率方程显示为二级反应?

6. (8 分)

- (1) 设计一个电池, 其中进行下述反应: $Fe^{3+}(a_1) + Ag^+(a_2) \rightarrow Ag(s) + Fe^{2+}(a_1)$ 请写出电池表达式, 并计算上述电池反应在 298K 时平衡数 K_f^* 。

• 124 •

(2) 将过量细小的银粉加到浓度为 0.04 mol/kg 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 当反应达到平衡时, Ag^+ 的浓度为多少? 设活度系数均为 1, 已知: $\varphi^\circ(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$; $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ 。

7. (6 分)

283K 时汞的表面张力 $\gamma = 4.85 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 求在此温度及 101.325 kPa 的压力下, 将半径 $R_1 = 1 \text{ mm}$ 的汞滴分散成半径 $R_2 = 10^{-6} \text{ mm}$ 的微小汞滴至少需要消耗多少功?

8. (8 分)

298K, p^θ 压力时, 电解一含 Zn^{2+} 溶液, 直至浓度降为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ 时, 仍不会有 H_2 气析出, 问溶液的 pH 值应控制在多少为好? 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{Zn}(\text{s})$ 上的超电势为 0.72V, 并设此值与溶液浓度无关, 活度系数 $\gamma_{\pm} = 1$, $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$ 。

9. (8 分)

某反应在催化剂作用下的 $\Delta^\circ H^\circ_{\text{m}}(298.15 \text{ K})$ 比非催化反应的降低了 20 kJ/mol , $\Delta^\circ S^\circ$ 降低了 $50 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, 计算 298.15K 下, 催化反应速率常数与非催化反应速率常数之比。

10. (7 分)

用沙克尔-特鲁斯计算 298.15K, p^θ 时 1mol 氖(Ne)的平动熵 S_{m}° 。已知 Ne 的原子量为 20.18, 玻尔兹曼常数 $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 普朗克常数 $h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。