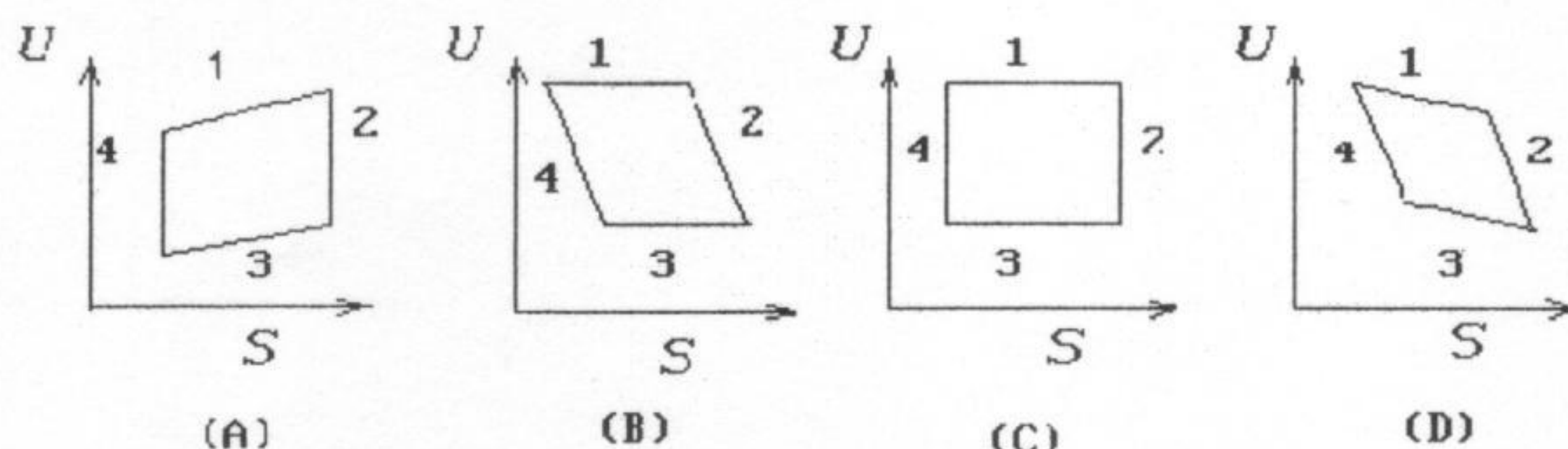


所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效。可以使用计算器

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分。只有一个答案正确)

- 近独立定域粒子体系和经典极限下的非定域粒子体系的
(A) 最概然分布公式不同
(B) 最概然分布公式相同
(C) 某一能量分布类型的微观状态数相同
(D) 以粒子配分函数表示的热力学函数的统计表达式相同
- 298 K 时, 1mol 理想气体的平动能近似为:
(A) $600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $1250 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $2500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $3719 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 当乙酸与乙醇混合反应达平衡后, 体系的独立组分数 C 和自由度 f 应分别为:
(A) $C=2, f=3$ (B) $C=3, f=3$
(C) $C=2, f=2$ (D) $C=3, f=4$
- 不饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为:
(A) $\mu = \mu^*$ (B) $\mu > \mu^*$ (C) $\mu < \mu^*$ (D) 不能确定
- 当多孔硅胶吸附水达到饱和时, 自由水分子与吸附在硅胶表面的水分子比较, 化学势将:
(A) 前者高 (B) 前者低 (C) 相等 (D) 不可比较
- 在 298 K 时, A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解, 遵守亨利定律, 亨利常数分别为 k_A 和 k_B , 且知 $k_A > k_B$, 则当 A 和 B 压力 (平衡时的) 相同时, 在一定量的该溶剂中所溶解的关系为:
(A) A 的量大于 B 的量 (B) A 的量小于 B 的量
(C) A 的量等于 B 的量 (D) A 的量与 B 的量无法比较
- 可以用 $U-S$ 坐标对气体循环过程作出图解, 指出下面哪一个图代表理想气体经历卡诺循环的 $U-S$ 图。



8. 在温度为 T 、压力为 p 时, 反应 $3\text{O}_2(\text{g})=2\text{O}_3(\text{g})$ 的 K_p 与 K_x 的比值为:
 (A) RT (B) p (C) $(RT)^{-1}$ (D) p^{-1}
9. 下述说法哪一个正确?
 (A) 热是体系中微观粒子平均平动能的量度
 (B) 温度是体系所储存热量的量度
 (C) 温度是体系中微观粒子平均能量的量度
 (D) 温度是体系中微观粒子平均平动能的量度
10. 恒压下, 无相变的单组分封闭体系的焓值随温度的升高而:
 (A) 增加 (B) 减少 (C) 不变 (D) 不一定
11. “压强”即物理化学中通常称为“压力”的物理量, 其量纲应该是什么?
 (A) $\frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$ (B) $\frac{\text{力}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$ (C) $\frac{\text{动能}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$ (D) $\frac{\text{加速度}}{\text{面积} \cdot \text{质量}}$
12. 理想气体反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})=\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})+(1/2)\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta C_p=0$, 试问增加 N_2O_4 平衡产率的条件是:
 (A) 降低温度 (B) 提高温度
 (C) 提高压力 (D) 等温等容加入惰性气体
13. 下述体系中的组分 B, 选择假想标准态的是:
 (A) 理想溶液中的组分 B (B) 理想混合气体中的组分 B
 (C) 非理想溶液中的溶剂 (D) 稀溶液中的溶质 B
14. 用什么仪器可以区分固溶体和低共熔混合物?
 (A) 放大镜 (B) 超显微镜
 (C) 电子显微镜 (D) 金相显微镜
15. 1 mol 理想气体在室温下进行恒温不可逆膨胀 ($Q=0$), 使体系体积增大一倍, 则有:

	$\Delta S_{\text{体系}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{环境}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{隔离}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
(A)	5.76	-5.76	0
(B)	5.76	0	5.76
(C)	0	0	0
(D)	0	5.76	5.76

16. 当原电池放电, 在外电路中有电流通过时, 其电极的变化规律为
 (A) 负极电极电势与可逆电极电势值相比愈来愈小
 (B) 阴极电极电势与可逆电极电势值相比愈来愈大
 (C) 原电池电功逐渐增大
 (D) 正极电极电势与可逆电极电势值相比愈来愈小
17. 在 25°C 时, 下列无限稀释溶液离子摩尔电导率最大的是:
 (A) H^{+} (B) Al^{3+} (C) Mg^{2+} (D) K^{+}
18. 两个电极构成一电池, 两电极用盐桥连接时测得电动势为 0.059 V , 如其它条件不变, 去掉盐桥, 改为两电解液直接接触, 测得电动势为 E , 则
 (A) $E > 0.059\text{ V}$ (B) $E < 0.059\text{ V}$
 (C) $E = 0.059\text{ V}$ (D) $E = 0$
19. Kohlrausch 定律适用于
 (A) 弱酸的稀溶液 (B) 强电解质的稀溶液
 (C) 盐的稀溶液 (D) 强碱溶液
20. Debye-Hückel 电解质理论的建立做了诸多假定, 下列条件中的哪一个不包括在这些假定之中?
 (A) 强电解质在稀溶液中完全电离 (B) 每个离子都为相反电荷的离子包围
 (C) 每个离子都是溶剂化的 (D) 离子氛是球型对称的
21. 下列各物质在水的稀溶液中摩尔浓度相同, 哪一种物质导致溶液的 Gibbs 表面超额 $\Gamma_2 > 0$?
 (A) 蔗糖 (B) 十二烷基硫酸钠 (C) 硝酸 (D) 氯化钠
22. 有关 BET 吸附公式, 下列哪种说法正确?
 (A) 仅适合单分子层吸附
 (B) 既适合化学吸附也适合物理吸附
 (C) 适合发生毛细管凝聚现象时的吸附
 (D) 可用于测量多孔材料的比表面
23. 对于 ζ 电势, 以下哪种说法正确?
 (A) 流动电势和沉降电势均是 ζ 电势
 (B) 胶体的电动现象可用 ζ 电势解释

- (C) 胶体粒子表面的 ζ 电势和表面的热力学电势相等
(D) 在 Stern 模型中, ζ 电势指的是 Stern 层上的电势
24. 半衰期与反应物起始浓度成正比的反应是几级反应?
(A) 一级 (B) 二级 (C) 零级 (D) 三级
25. 不同的蛋白可以用电泳的方法进行分离, 原理是:
(A) 不同蛋白质表面所带电荷不同, 导致电泳速度不同
(B) 不同蛋白质的形状不同, 导致电泳速度不同
(C) 不同蛋白质的大小不同, 导致电泳速度不同
(D) 以上可能性都有
26. 胶体是热力学不稳定体系, 其根本原因是:
(A) 由于 Brown 运动, 溶剂分子与胶粒之间相互碰撞
(B) 粒子表面自由能大
(C) 胶粒比溶剂比重大
(D) 未达到沉降平衡
27. 等温情况下, 某可逆电池反应的热效应
(A) 等于反应的焓变 (ΔH) (B) 与电动势温度系数有关
(C) 等于反应的 Gibbs 自由能变化(ΔG) (D) 与温度无关
28. 下列物理参数哪些可以用 Langmuir 膜天平直接测出?
(A) 加入表面活性剂后形成的单分子膜的厚度
(B) 水的表面张力
(C) 加入表面活性剂后产生的表面压
(D) 加入表面活性剂后溶液的表面张力
29. 设气-固, 气-液, 液-固的界面张力分别为 γ_{g-s} , γ_{g-l} 和 γ_{l-s} , 液体在固体表面的接触角为 θ , 则液体在固体的浸润功是:
(A) $\gamma_{g-l} (1+\cos\theta)$ (B) $\gamma_{g-l} \cos\theta$ (C) $\gamma_{g-l} (\cos\theta-1)$ (D) $\gamma_{l-s} (1+\cos\theta)$
30. 当气体分子 A 在催化剂表面吸附时, 一个分子 A 离解为原子 B 和 C, 它们并各占据一个活性中心。 设平衡压力为 p , 吸附平衡常数为 k , 根据 Langmuir 方程, 表面覆盖率(θ) 为

$$(A) \theta = \frac{kp}{1+kp} \quad (B) \theta = \frac{k^2 p^2}{1+k^2 p^2}$$

$$(C) \theta = \frac{k^{0.5} p^{0.5}}{1+k^{0.5} p^{0.5}} \quad (D) \text{ 以上答案均不对}$$

二、计算题 (第 1—3 小题各 15 分, 第 4、5 小题各 10 分, 共 65 分。)

1. 在 293 K 的房间里有一只电冰箱, 试问:

(1) 若使 250 g, 273 K 的水在冰箱里结冰所需的功为多少? 若电冰箱的功率为 100 W, 那么 250 g 水全部结冰需要多少时间?

(2) 若放入 250 g, 20°C 的水, 那么在冰箱里结成 273 K 的冰需要多少功?

(3) 若放入的是 298 K 的水, 那么冷却到 293 K 需要多少功?

已知 273 K 时, 水的融化热为 $334.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水的平均热容为 $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2. (1) 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡结果如下:

T / K	总压 p / kPa	物质的量分数 $x(\text{CO}_2)$
1073	260.40	26.45%
1173	233.10	6.92%

(2) $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

计算 1173 K 时, 反应 (2) 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

已知 1173 K 时碳的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus = -390.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应 (2) 的 $K_p^\ominus(2) = 1.25 \times 10^{-16}$ 。

3. 298 K 时, 反应 $\text{R} \rightarrow \text{P}$ 的速率常数为 k , 且该反应为 0.5 级, 求其半衰期。

4. 1 mol 单原子分子理想气体, 初始状态为 25°C, 101 325 Pa 经历 $\Delta U = 0$ 的可逆变化后, 体积为初始状态的 2 倍。请计算 Q, W 和 ΔH 。

5. 某水溶液中含有 CuCl_2 和 ZnSO_4 , 已知 298 K 时 CuCl_2 和 ZnSO_4 的浓度均为 0.002 mol/kg, 求 ZnSO_4 的平均活度系数。

三、问答题 (第 1 小题 15 分, 第 2 小题 10 分, 共 25 分。)

1. 电解质与温度对溶胶稳定性的影响是怎样的?

2. 通常情况下, 气体在固体表面的物理吸附是放热还是吸热过程? 用热力学关系说明原因。

2008 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

(物理化学 B)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

- | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1. (B) | 2. (D) | 3. (C) | 4. (C) | 5. (C) | 6. (B) |
| 7. (C) | 8. (D) | 9. (D) | 10. (A) | 11. (A) | 12. (B) |
| 13. (D) | 4. (D) | 15. (B) | 16. (D) | 17. (A) | 18. (A) |
| 19. (B) | 20. (C) | 21. (B) | 22. (D) | 23. (B) | 24. (C) |
| 25. (D) | 26. (B) | 27. (B) | 28. (C) | 29. (B) | 30. (C) |

二、计算题 (第 1—3 小题各 15 分, 第 4、5 小题各 10 分, 共 65 分。)

1. [答] $\beta = q(\text{吸})/W = T_1/(T_2 - T_1)$
 (1) $\beta = 273 \text{ K}/(293 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 13.65$
 $W = q(\text{吸})/\beta = 334700 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.25 \text{ kg}/13.65 = 6130 \text{ J},$ (3 分)
 $t = W/p = 6130 \text{ J}/100 \text{ W}(\text{J} \cdot \text{s}^{-1}) = 61 \text{ s}$ (2 分)
 (2) 由于温度变化, 因此 β 也在发生变化
 从 293 K 的水冷到 273 K 的水需功 W_1
 $\delta W_1 = \delta q(\text{吸})/\beta = [C_p(293 \text{ K} - T_1)/T_1]dT_1$
 $W_1 = C_p \int_{273 \text{ K}}^{293 \text{ K}} [(293 \text{ K} - T_1)/T_1]dT_1$
 $= C_p[293 \ln(293/273) - (293 - 273)]$
 $= (250 \text{ g} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})[293 \ln(293 \text{ K}/273 \text{ K}) - (293 \text{ K} - 273 \text{ K})]$
 $= 748.2 \text{ J}$
 从 273 K 的水冷到 273 K 的冰需功 $W_2 = 6130 \text{ J}$
 所以 $W = W_1 + W_2 = 6878.2 \text{ J}$ (8 分)
 (3) 由于体系温度高于环境温度, $W = 0$ (2 分)

2. [答] 由反应 (1) 的平衡结果求 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 的近似值

$$K^\ominus(1)(1073 \text{ K}) = [x(\text{CO})(p/p^\ominus)]^2/[x(\text{CO}_2) \times (p/p^\ominus)] = 5.256 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{同理: } K^\ominus(1)(1173 \text{ K}) = 28.80 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(1) &\approx [RT_1 T_2/(T_2 - T_1)] \ln[K_1^\ominus(T_2)/K_1^\ominus(T_1)] \\ &= 1.78 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_c H_m^\ominus = 5.687 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus(2) = 3.571 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r S_{m,2}^\ominus = (\Delta_r H_{m,2}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus) / T = 180.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

3. [答] $r = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^{1/2} \quad (5 \text{ 分})$

$$\int_{R_0}^R -\frac{d[R]}{[R]^{1/2}} = \int_0^t k dt$$

故: $2([R]_0^{1/2} - [R]^{1/2}) = kt \quad (5 \text{ 分})$

$$[R]_0^{1/2} - [R]^{1/2} = \frac{1}{2} kt$$

当 $t = t_{1/2}$ 时, $R = 0.5 R_0$, 则

$$kt_{1/2} = 2\left([R]_0^{1/2} - \left[\frac{1}{2}R_0\right]^{1/2}\right) = \sqrt{2}(\sqrt{2}-1)[R]_0^{1/2} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\text{所以 } t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)[R]_0^{1/2}$$

4. [答] 因 $\Delta U = 0$, 所以 $\Delta T = 0$, (3 分)

$$W = nRT \ln(V_2/V_1) = 1718 \text{ kJ} \quad (3 \text{ 分})$$

$$Q = W = 1718 \text{ J}, \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta H = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

5. [答] 溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2}(2 \times 0.002 \times 1^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times 2^2) = 0.014 (\text{mol/kg}) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 2 \times 2 \times \sqrt{0.014} = -0.2409 \quad (5 \text{ 分})$$

$$\gamma_{\pm} = 0.574 \quad (2 \text{ 分})$$

三、问答题 (第 1 小题 15 分, 第 2 小题 10 分, 共 25 分。)

1. [答] 电解质影响: 加入电解质时降低了 ζ 电势, 胶粒间静电排斥作用下降而聚沉。其中: (1) 与胶粒带相反电荷(反离子)的离子价数越高, 聚沉越甚; (2) 反离子价数相同时, 聚沉能力取决于感胶离子序; (3) 同性离子价数越高, 电解质聚沉能力越低; (4) 有机化合物离子具有很强的聚沉能力; (5) 电解质浓度越

高，聚沉越甚。(10 分)

温度影响：温度升高时，胶粒动能增加，胶粒之间碰撞而结合的几率增加，因而提高温度溶胶稳定性下降。(5 分)

2. [答] 物理吸附是自发过程，吸附的 Gibbs 自由能减少($\Delta G < 0$)。气体分子在固体表面上吸附后，气体分子从原来的空间自由运动变为限制在表面上的二维运动，运动自由度减少，因而熵减少($\Delta S < 0$)。在等温下，根据热力学的基本关系 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，可知 $\Delta H < 0$ ，所以通常吸附是放热的。(10 分)