

中国科学技术大学

2011 年硕士学位研究生入学考试试题

(物理化学)

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

(需使用计算器)

一、选择题 (每题 3 分, 共 60 分)

1. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则两个过程的终态温度和体积以及功的绝对值必定是:

- (A) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, |W_{\text{可逆}}| > |W_{\text{不可逆}}|$
(B) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, |W_{\text{可逆}}| < |W_{\text{不可逆}}|$
(C) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, |W_{\text{可逆}}| < |W_{\text{不可逆}}|$
(D) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, |W_{\text{可逆}}| > |W_{\text{不可逆}}|$

2. 在等温条件下将 1 mol $\text{N}_2(\text{g}, p^\circ)$ 与 1 mol $\text{Ar}(\text{g}, p^\circ)$ 以两种不同方式混合 (设两种气体均可视为理想气体), 若混合气最后压力为 $2p^\circ$ 时的混合过程熵变为 ΔS_1 ; 而混合气最后压力仍为 p° 时的混合过程熵变为 ΔS_2 , 则下列关系中正确的是:

- (A) $\Delta S_1 > \Delta S_2$; (B) $\Delta S_1 = \Delta S_2$; (C) $\Delta S_1 < \Delta S_2$; (D) 不能确定。

3. 某实际气体的状态方程为 $V = f(p) \cdot T$, 其中 $f(p) > 0$ 且仅为压强 p 的函数, 恒温下该系统的熵随压强 p 的增加而

- (A) 增加; (B) 下降; (C) 不变; (D) 不能确定。

4. 关于偏摩尔量, 下面的叙述中错误的是:

- (A) 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零;
(B) 每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量;
(C) 除偏摩尔 Gibbs 自由能外, 其它偏摩尔量都不等于化学势;
(D) 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合 Gibbs-Duhem 关系式。

5. 对非挥发性溶质稀溶液的沸点升高, 从化学势的角度分析, 表明在加入溶质后溶剂的化学势比未加溶质前纯溶剂化学势:

- (A) 升高; (B) 相等; (C) 降低; (D) 不一定。

6. 相律在下列何种体系中不适用?

- (A) NaCl 水溶液; (B) NaCl 饱和水溶液;

(C) NaCl 过饱和水溶液; (D) NaCl 水溶液与纯水达渗透平衡。

7. 外压一定时, 形成恒沸混合物的双液系在恒沸点时的相数 Φ 和条件自由度 f^* 分别为:

(A) 2, 0; (B) 3, 1; (C) 2, 1; (D) 3, 0

8. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么在此条件下, 氨的合成反应 $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为:

(A) 4; (B) 0.5; (C) 2; (D) 1

9. 对双原子分子的下列各种形式分子内部能量中, 在一般情况下从基态到第一激发态的能级间隔最小的是:

(A) 振动能量; (B) 转动能量;
(C) 电子运动能量; (D) 核运动能量。

10. 已知某温度下, 一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在发生分解反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的解离度为 α , 改变下列何种条件可使 α 增大?

(A) 增加压力使体积缩小一倍;
(B) 体积不变, 通入 N_2 气使压力增大一倍;
(C) 压力不变, 通入 N_2 气使体积增大一倍;
(D) 体积不变, 通入 Cl_2 气使压力增大一倍。

11. 在简单硬球碰撞理论中, 有效碰撞的定义是

- A 互撞分子的总动能超过 E_c ;
- B 互撞分子的相对动能超过 E_c ;
- C 互撞分子的相对平动能在连心线上的分量超过 E_c ;
- D 互撞分子的内动能超过 E_c 。

12. 有一稀溶液反应 $\text{CH}_3\text{COOH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{P}$, 根据原盐反应, 当溶液总的交换离子强度增加时, 反应速率常数 k 值将

A 无确定关系; B 不变; C 变大; D 变小

13. 在 298K 下, 以下电解质溶液的浓度相同时, 离子平均活度系数最大的是:

A MgSO_4 ; B NaCl ; C MgCl_2 ; D Na_3PO_4

14. 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

15. BET 公式

- A 只能用于多层物理吸附；
- B 只能用于单层化学吸附；
- C 能用于单层的化学，物理吸附；
- D 能用于多层的化学，物理吸附。

16. 在相同的温度及压力，把一定体积的水分散成许多小水滴，经这一变化过程以下选择保持不变的是

- A 总表面能；
- B 比表面；
- C 液面下的附加压力；
- D 表面张力。

17. 氢氧电池 $\text{Pt}, \text{H}_2 (1\text{atm}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{pH}) | \text{O}_2(1\text{atm}), \text{Pt}$ 的电动势将：

- A 随 pH 增大而增大；
- B 不随 pH 值变化而变化；
- C 随 pH 增大而减小；
- D 与 pH 值关系不能简单确定。

18. 当水中加入表面活性剂后，将发生

- A $d\gamma/da < 0$ 正吸附；
- B $d\gamma/da < 0$ 负吸附；
- C $d\gamma/da > 0$ 正吸附；
- D $d\gamma/da > 0$ 负吸附。

19. 在玻璃表面上吸附一单分子层，然后再吸附一单分子层表面活性剂，其表面性质将如何变化？

- A 亲水→疏水→亲水；
- B 疏水→亲水→疏水；
- C 亲水→亲水→疏水；
- D 疏水→疏水→亲水。

20. 定义平均离子活度 a_{\pm} 的原因是：

- A 计算方便；
- B 测试方便；
- C 单种离子活度无法测量；
- D 单种离子活度无定义。

二、计算和证明题（共 90 分，共 10 题）

1. (8 分) 理想气体从始态为 1000 kPa , 10 dm^3 , 273 K , 经过不同变化膨胀到终态体积为 100 dm^3 。(1) 等温可逆膨胀；(2) 绝热可逆膨胀；(3) 在终态压力下等外压绝热不可逆膨胀。分别计算不同过程的气体终态压力和所作的功。

设 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, 且与温度无关。

2. (14分) 若某实际气体状态方程为: $p(V_m - b) = RT$, 已知 b 为大于 0 的常数, C_V 和 C_p 均大于 0。

(1) 求其逸度 f 的表示式。

(2) 若 1mol 该气体经过一绝热自由膨胀过程由始态 (T_1, V_1) 到达终态体积 V_2 , 求终态的温度 T_2 , 及整个过程的 ΔH 和 ΔS (设 T_1, V_1, V_2 为已知);

(3) 若该气体经过节流膨胀, 试计算其 Joule-Thomson 系数并说明温度变化如何?

3. (8分) 在温度 T 和系统总压 p 一定时, 试从理想稀溶液溶质(B)和溶剂(A)的化学势表达式出发, 并利用 Gibbs-Duhem 方程, 对二组分系统证明: 若溶质服从 Henry 定律, 则溶剂必服从 Raoult 定律。

4. (7分) 若反应 $(CH_3)_2CHOH(g) = (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$ 的 $\Delta C_{p,m}^\circ = 16.72 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 457K 时的 $K^\circ = 0.36$, 在 298K 时的 $\Delta_r H_m^\circ = 61.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求 $\ln K^\circ - f(T)$ 函数关系式。

5. (8分) 在 298 K 和 100 kPa 时, $O_2(g)$ 可设为理想气体, 试计算 $O_2(g)$ 的转动配分函数 q_r 和转动摩尔熵 $S_{r,m}^\circ$ 。已知 $O_2(g)$ 的核间距为 $1.207 \times 10^{-10} \text{ m}$, 摩尔质量为 $32.0 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, Boltzmann 常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, Planck 常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

6. (10分) 在一定温度下, N_2 在某催化剂上的吸附服从 Langmuir 方程, 已知催化剂的比表面积为 $21.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, N_2 分子的截面积为 $16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 。

(1) 求饱和吸附量 (每克催化剂的吸附体积为 V_∞)。已知 1 摩尔气体的标准体积为 22.4 dm^3 。

(2) 已知平衡压力为 101.325 kPa, 每克催化剂吸附 N_2 的量为 2 cm^3 (已换算成标准状态体积)。问要使 N_2 的吸附量增加一倍, 则平衡压力为多大?

7. (10分) 已知丁二烯的气相二聚反应速率常数与温度的关系为 $k = 9.2 \times 10^9 \exp[-100249/RT] \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

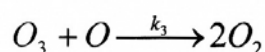
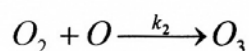
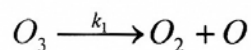
(1) 由过渡态理论计算此反应在 600K 时的活化焓 $\Delta_r^{\ddagger} H_m^0$;

(2) 已知此反应的活化熵 $\Delta_r^{\ddagger} S_m^0 = -60.79 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 用过渡态理论计算反应在 600K 时的指前因子。

8. (14 分) 已知反应 $H_2(p^\ominus) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(l)$, 在 298K 时的恒容热效应 $Q_V = -252.79 kJ \cdot mol^{-1}$, 将该反应设计成可逆电池, 测得其电动势的温度系数为 $-5.044 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$, 试根据所给数据计算电极 $OH^-(aq) | Ag_2O(s) + Ag(s)$ 的标准还原电势? 已知 298K 时 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。

9. (6 分) 298K 时 $0.01 mol \cdot dm^{-3} BaCl_2$ 水溶液的电导率为 $0.2382 Sm^{-1}$, 溶液中 Ba^{2+} 的迁移数为 0.4375, 试计算 Br^- 和 Cl^- 的电迁移速率。

10. (5 分) 臭氧 (O_3) 气相分解反应 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 。其历程如下



若对 O 用稳态近似, 试证明:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 3k_3[O_3][O]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -2k_2[O_3][O]$$

$$r = \frac{k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]}$$