

考试科目：物理化学（不含结构化学）

专业：无机、分析、有机、物理化学和环境化学 研究方向：

上述专业的各研究方向；专业：无机、分析、有机、物理化学和环境化学

已知经下列数据：波兹曼常数 $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 法拉第常数 $F=96485 \text{ C}$, 标准压力 $p^0=101325 \text{ Pa}$

|

一、选择、填空与问答题（一）（共 34 分）

1. 某体系由状态 I 变到状态 II, 经历两条不同的途径, 其热、功、内能变化、焓变化分别为 Q 、 W 、 U 、 H 和 Q_1 、 W_1 、 U_1 、 H_1 . 试指出下列表达式中, _____ 是正确的, 因为 _____ ; _____ 是不正确的, 因为 _____.

A. $Q=Q_1, W=W_1; (B) U=U_1, H=H_1;$

C. $Q+W=Q_1+W_1; (D) U+H=U_1+H_1. (2 \text{ 分})$

2. 下列关系式中, 请指出哪几个是正确的, 哪几个是不正确的? (1.5 分)

A. $cH_m^0(\text{石墨}, s)=fH_m^0(\text{CO}_2, g)$

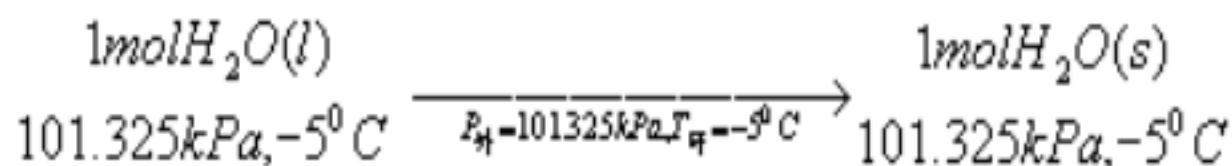
B. $cH_m^0(\text{H}_2, g)=fH_m^0(\text{H}_2\text{O}, g)$

C. $cH_m^0(\text{N}_2, g)=fH_m^0(2\text{NO}_2, g)$

D. $cH_m^0(\text{SO}_2, g)=0$

E. $fH_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g)=fH_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l)+vapH_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

3. 水的正常冰点为 0, 今有下列过程:



对于上述过程, 有: $U \underline{\quad} Q, H \underline{\quad} Q, S \underline{\quad} H/T, F \underline{\quad} 0, G \underline{\quad} 0, S \underline{\quad} 0$.

请填 >、=、<. (3 分)

4. CHCl_3 溶于水、水溶于 CHCl_3 中的部分互溶溶液与其蒸气达到平衡. 该体系的组分数为 _____, 相数为 _____, 自由度数为 _____. (1.5 分)

5. 粒子的配分函数 q 是

(A) 一个粒子的; (B) 对一个粒子的玻尔兹曼因子取和;

C. 粒子的简并度和玻尔兹曼因子取和;

D. 对一个粒子的所有可能状态的玻尔兹曼因子取和. (1.5 分)

6. 某分子的两个能级是 $\epsilon_1=6.1 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\epsilon_2=8.4 \times 10^{-21} \text{ J}$, 相应的简并度分别是 $g_1=3$, $g_2=5$. 由这些分子组成近独立粒子体系，在 300 K 时，这两个能级上的粒子数之比为 _____. (2 分)

7. 在温度 T 时，纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 且已知纯 A 的正常凝固点为 T_f . 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质时形成了稀溶液，上述三物理量分别为 p_A , μ_A , T_f ，则

- A. $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$;
- B. $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$;
- C. $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* > T_f$;
- D. $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$, $T_f^* > T_f$. (2 分)

8. 已知 $\text{FeO}(s) + \text{C}(s) = \text{CO}(g) + \text{Fe}(s)$ 反应的 ΔH_m^0 为正， ΔS_m^0 为正。
假定 ΔH_m^0 , ΔS_m^0 不随温度而变化，则下列说法中哪一种是正确的？(1.5 分)

- A. 低温下是自发过程，高温下是非自发过程；
- B. 高温下是自发过程，低温下是非自发过程；
- C. 任何温度下均为非自发过程；
- D. 任何温度下均为自发过程 .

9. 能量零点选择不同，则配分函数的值 ____；内能的值 ____；熵的值 ____；恒容热容的值 ____。请填相同或不同 . (2 分)

10. 对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，以下何种性质将随之增加 .

- (A) 在稀溶液范围内的电导率；
- (B) 摩尔电导率；
- C. 电解质的离子平均活度系数；
- (D) 离子淌度 . (1.5 分)

11. 当一反应物的初始浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，反应的半衰期为 360 s，初始浓度为 $0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，半衰期为 600 s，则此反应为 (2 分)

- A. 0 级反应；
- (B) 1.5 级反应；
- (C) 2 级反应；
- (D) 1 级反应 .

12. 一个化学体系吸收了光子之后，将引起下列哪种过程？

- (A) 引起化学反应；
- (B) 产生荧光；
- (C) 发生无辐射跃迁；
- (D) 过程不能确定 . (1 分)

13. 液体在毛细管中上升的高度与下列哪一个因素无关。

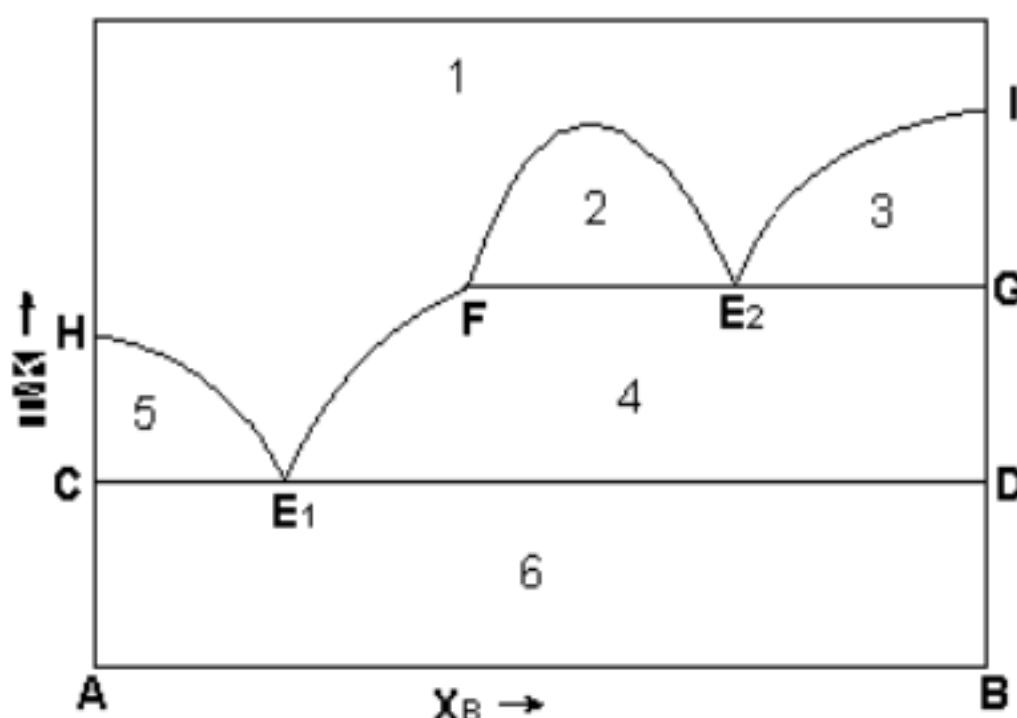
- (A) 大气压力；
- (B) 液体密度；
- (C) 重力加速度；
- (D) 温度 . (1.5 分)

14. 液滴越小，其饱和蒸气压越 ____；而液体中的气泡越小，则气泡内的饱和蒸气压越 _____. (2 分)

15. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强者是

- (A) NaCl ; (B) FeCl₃ (C) K₃[Fe(CN)₆] ; (D) MgSO₄. (2 分)

16. A、B 二组分液态部分互溶体系的液 - 固平衡相图如下：



请指出各个相区的相平衡关系，H点、I点、E₁点、E₂点、CED和FE₂G线所代表的意义。(7分)

二、计算题(一) (共 38 分)

1. 将 1 mol He 在 400 K 和 0.5 MPa 下恒温压缩至 1 MPa. He 可视为理想气体，试求其 Q W ΔU、ΔH、ΔS、ΔF、ΔG

1. 设为可逆过程；
2. 设压缩时外压自始至终为 1 MPa. (10 分)

2. 苯(A) 和氯苯(B) 形成理想溶液。它们的饱和蒸气压 p_A^* 、 p_B^* 与温度的关系如下表：

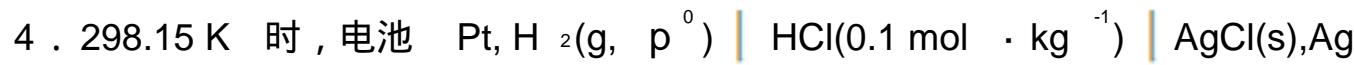
T/K	p_A^*/kPa	p_B^*/kPa
363	135.06	27.73
373	178.65	39.06

设两者的摩尔蒸发焓均不随温度而变化。求苯和氯苯溶液在 101.325 kPa、368 K 沸腾时的液相组成。(6 分)

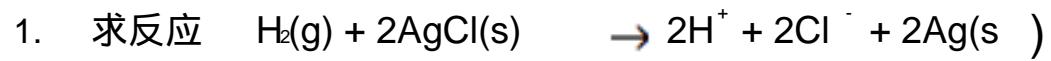
3. 在一容积为 2 dm³ 的密闭玻璃容器中，于 298 K 时通入某气体 A，使 A 的压力达 53.33 kPa。在此温度下 A 不发生反应，容器内无其它气体。将此体系加热至 573 K，A 发生如下的分解反应： $A(g) = B(g) + C(g)$ 并达到平衡。

1. 测得平衡时体系的总压为 186.7 kPa，求该反应的标准平衡常数 K° 和标准摩尔吉布斯自由能变 ΔG_m° ；

2. 在如上温度 573 K 下，又向该容器中加入 0.02 mol 的 B(g)，计算原来通入的 A(g) 的平衡转化率。(8 分)



的电池反应的电动势为 0.3522 V.



在 298.15 K 时的标准平衡常数。已知 0.1 mol · kg⁻¹ HCl 溶液的离子平均活度系数为 $\gamma_{\pm} = 0.798$.

(2) 求金属银在 1 mol · kg⁻¹ HCl 溶液中产生 H_2 的平衡压力。已知 298.15 K 时 1 mol · kg⁻¹ HCl 溶液的离子平均活度系数为 $\gamma_{\pm} = 0.809$. (6 分)

5. 气相反应 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g})$ 在恒容下进行，其速率常数 k 与温度 T 的关系由下式表示：

$$\ln(k/\text{s}) = 24.00 - 9622/(T/\text{K})$$

1. 确定此反应的级数；
2. 此反应的活化能为多少？
3. 欲使 $\text{A}(\text{g})$ 在 10 min 内的转化率达到 90%，则反应温度该如何控制？(6 分)

6. 将 0.012 dm³ 浓度为 0.020 mol · dm⁻³ 的 KCl 溶液和 0.100 dm³ 浓度为 0.0050 mol · dm⁻³ 的 AgNO₃ 溶液混合以制备溶胶，试写出这个溶胶的胶团的结构式 . (2 分)

II

三、选择、填空与问答题(二) (共 10 分)

1. 在温度 T 时，某纯液体的蒸气压为 11732.37 Pa. 当 0.2 mol 的一非挥发性溶质溶于 0.8 mol 的该液体中形成溶液时，溶液的蒸气压为 5332.89 Pa. 设蒸气是理想的，则在该溶液中，溶剂的活度系数为
 (A) 2.27 ; (B) 0.568 ; (C) 1.80 ; (D) 0.23. (2 分)

2. 在高温下， $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$.
3. 若在定压的 CO 气中将 CaCO_3 加热，实验结果证明，在加热过程中在一定的温度范围内 CaCO_3 不会分解；

若保持 CO 的压力恒定，实验证明，只有一个温度能使 CaCO_3 和 CaO 的混合物不发生变化 .

试解释上述事实 . (4 分)

1. 在碰撞理论中，校正因子 P 小于 1 的主要因素是 (2 分)

- A. 反应体系是非理想的； (B) 空间的位阻效应；
 (C) 分子间碰撞的激烈程度不够； (D) 分子间存在相互作用力 .

4. 对于同一种液体，其弯曲液面的蒸气压为 $p_{\text{弯曲液面}}$ ，水平液面的蒸气压为 $p_{\text{水平液面}}$ ，则在相同的温度和压力下，应有

- (A) $p_{\text{弯曲液面}} > p_{\text{水平液面}}$ ； (B) $p_{\text{弯曲液面}} < p_{\text{水平液面}}$ ；
 (C) $p_{\text{弯曲液面}} = p_{\text{水平液面}}$ ； (D) $p_{\text{弯曲液面}} > p_{\text{水平液面}}$ 或 $p_{\text{弯曲液面}} < p_{\text{水平液面}}$. (2 分)

四、计算题(二) (共 18 分)

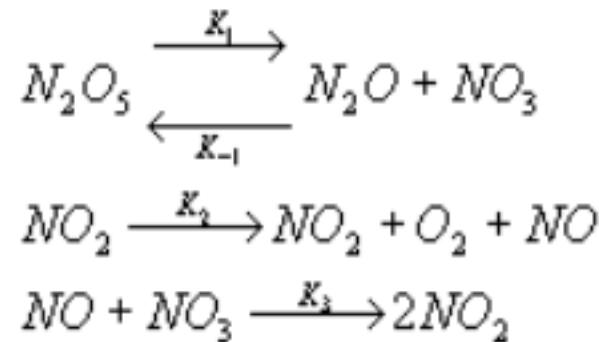
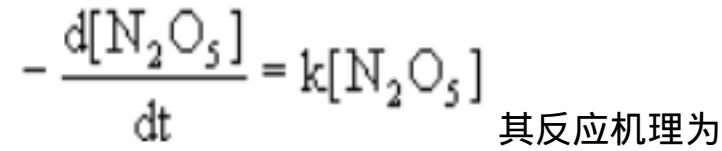
1. 298.15 K 时，电池



的电动势 $E = 1.362 \text{ V}$.

1. 求 298.15 K 时 Au_2O 的 $\Delta_f G_m^0$ 值；
2. 在该温度时 O_2 的逸度 $f(\text{O}_2)$ 等于多少，才能使 Au_2O 与 Au 呈平衡。已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f G_m^0 = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (8 分)

2. 实验测得 NO 气相分解反应的速率方程为



其中 NO 和 NO_3 是活泼中间物。

1. 试导出复合反应的速率方程；
2. 若 $k_{-1} \gg k_2$ ，试导出复合反应活化能 E_a 与基元反应活化能之间的关系式。 (7 分)

3. 298.15 K 时，乙醇水溶液的表面张力符合下列公式：

$$\gamma / \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.072 - 5.00 \times 10^{-4} a + 4.00 \times 10^{-4} a^2$$

式中， a 为活度。计算 298.15 K、 $a = 0.500$ 时的表面超额。 (3 分)

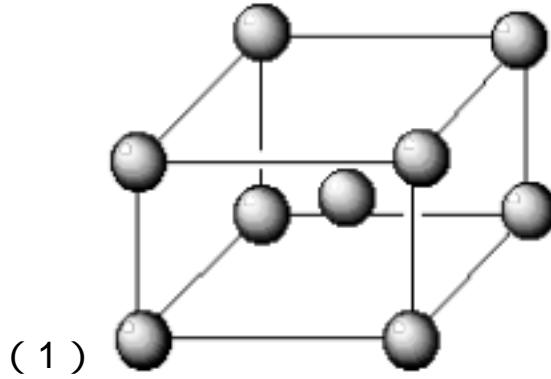
一、填空题 (8分)

1. I_2 2. C_n 3. $3c-2e$ $5c-6e$ 4. $(-x, -y, ?+z)$ 5. 简单六方， $2, 1$ ，六重对称轴 6. 降低
低 7. 晶体学点群，空间群，晶系，布拉维格子 8. 共价键 9. 对

二、选择题 (8分)

1. a 2. b 3. b 4. c 5. a 6. A,b,c,d 7. A,b,c 8. c

三、计算题 (12分)



(2)

$$2(r_{NH_4^+} + r_{O^-}) = \sqrt{3}a$$

$$r_{NH_4^+} = \frac{1}{2}\sqrt{3}a - r_{O^-} = \frac{1}{2}\sqrt{3} \times 387\text{pm} - 181\text{pm} = 154\text{pm}$$

(3)

$$\begin{aligned} D &= \frac{ZM}{a^3 N} = \frac{53.49\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(387 \times 10^{-10}\text{cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}} \\ &= 1.53\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{aligned} \quad (4)$$

$$d_{110} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}} = 387\text{pm} \times (1^2 + 1^2 + 0^2)^{-\frac{1}{2}} = 274\text{pm}$$

(5)

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

代入数据得 $\sin \theta = 0.8452$, $\theta =$

57.7 °

(6) 若把 NH_4^+ 看作球形，属 O_h 点群。若 NH_4^+ 不因热运动而转动，则 4 个 H 原子按四面体分布在立方晶胞体对角线， C_4 轴消失，属 T_d 点群。

