

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 $p^0=101325 \text{ Pa}$

I

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_1 、 W_1 、 U_1 、 H_1 和 Q_2 、 W_2 、 U_2 、 H_2 。试指出下列表达式中，_____是正确的，因为_____；_____是不正确的，因为_____。

A. $Q=Q_2$ ， $W=W_2$ ；(B) $U=U_2$ ， $H=H_2$ ；

C. $Q+W=Q_2+W_2$ ；(D) $U+H=U_2+H_2$ 。（2 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. ${}_c H_m^0(\text{石墨}, s) = {}_f H_m^0(\text{CO}_2, g)$

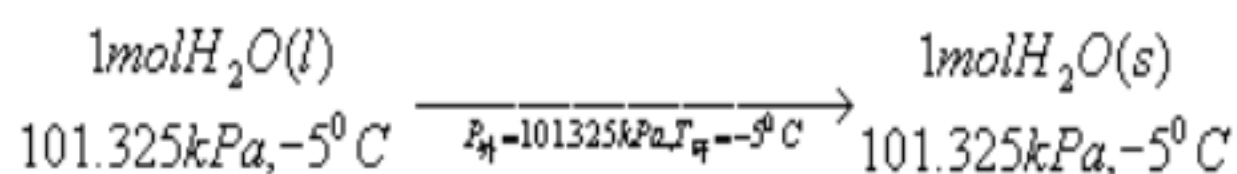
B. ${}_c H_m^0(\text{H}_2, g) = {}_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, g)$

C. ${}_c H_m^0(\text{N}_2, g) = {}_f H_m^0(2\text{NO}_2, g)$

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

E. ${}_f H_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = {}_f H_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + {}_{\text{vap}} H_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

3. 水的正常冰点为 0°C ，今有下列过程：



对于上述过程，有： U ____ Q ， H ____ Q ， S ____ H/T ， F ____0， G ____0， ΔS ____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 $\Delta_r H_m^0$ 为正, $\Delta_r S_m^0$ 为正.

假定 $\Delta_r H_m^0$ 、 $\Delta_r S_m^0$ 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。

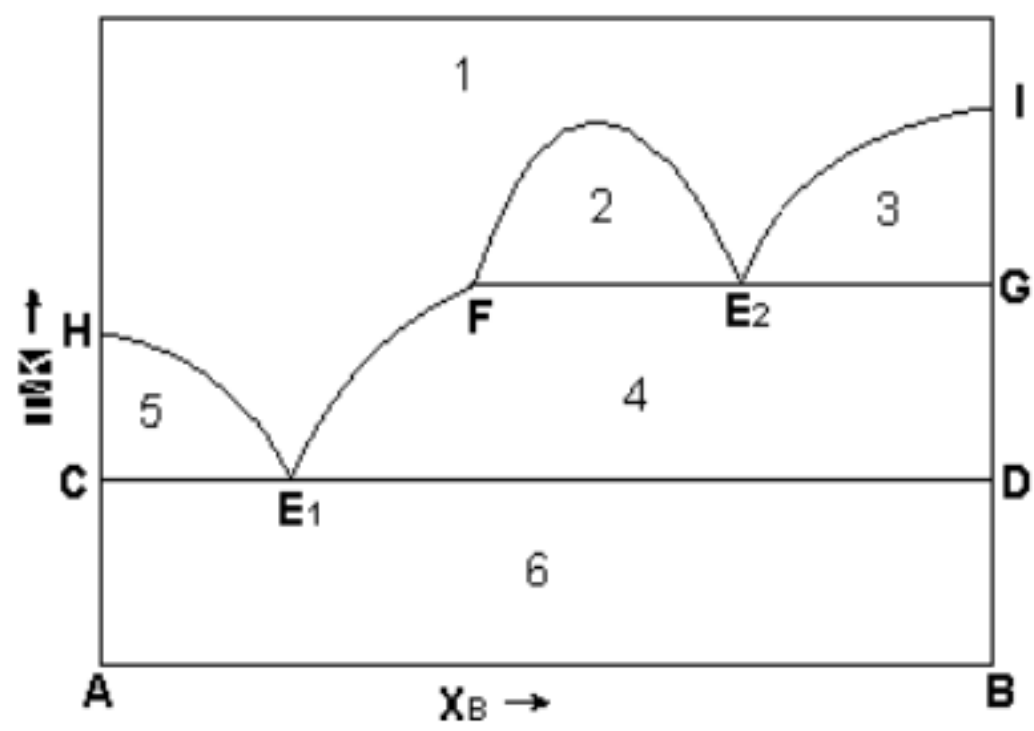
- (A) 大气压力;
- (B) 液体密度;
- (C) 重力加速度;
- (D) 温度. (1.5 分)

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 1MPa. 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 rG_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)

4. 298.15 K 时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) \mid \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$

的电池反应的电动势为 0.3522 V.

1. 求反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}(\text{s})$

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

(2) 求金属银在 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HCl 溶液中产生 H_2 的平衡压力. 已知 298.15 K 时 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 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 dm^3 浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 0.100 dm^3 浓度为 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 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 $\text{CO}_2(\text{g})$.
3. 若在定压的 CO_2 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_2 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;

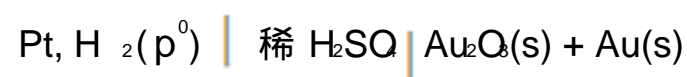
(C) 分子间碰撞的激烈程度不够; (D) 分子间存在相互作用力.

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



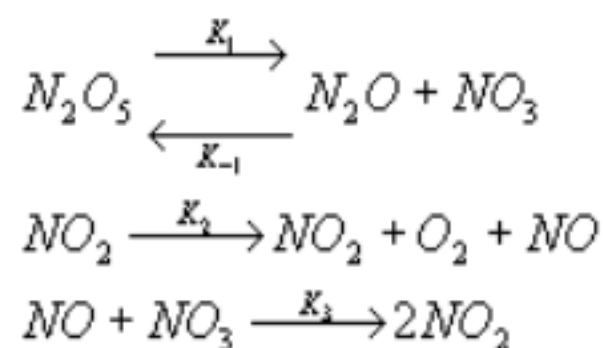
的电动势 $E = 1.362 \text{ V}$.

- 求 298.15 K 时 Au_2O_3 的 $\Delta_f G_m^0$ 值；
- 在该温度时 O_2 的逸度 $f(\text{O}_2)$ 等于多少，才能使 Au_2O_3 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 N_2O_5 气相分解反应的速率方程为

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

其反应机理为



其中 NO 和 NO_3 是活泼中间物。

- 试导出复合反应的速率方程；
- 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)

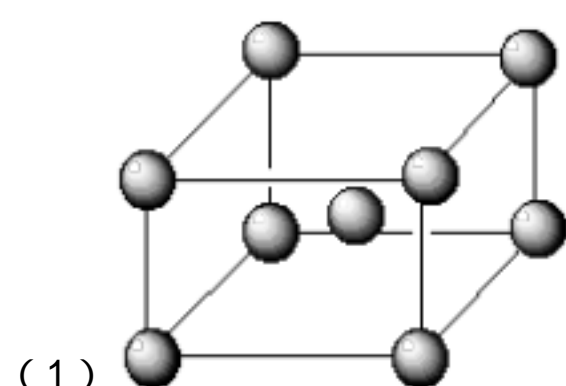
一、填空题 (8分)

1. $1/2$ 2. C_6 3. $3c-2e$ $5c-6e$ 4. $(-x, -y, z)$ 5. 简单六方, 2, 1, 六重对称轴 6. 降低 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)

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

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

(3)

$$D = \frac{ZM}{a^3 N} = \frac{53.49 g \cdot mol^{-1}}{(387 \times 10^{-10} cm)^3 \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}}$$

$$= 1.53 g \cdot cm^{-3} \quad (4)$$

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

(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。

