

1987 硕士研究生 物理化学 试题选解

● 史家斌 薛荣书 编解 ● 唐代林 主审 ●

四川科学技术出版社

1987

硕士研究生物理化学试题选解

赵	家	凤	编解 主审
薛	荣	书	
唐	代	朴	

四川科学技术出版社

一九八七年·成都

责任编辑：罗云章

封面设计：文小牛

技术设计：翁宜民

1987硕士研究生物理化学试题选解

1987 Shuo Shlyanjiusheng Wulihuaxue

Shiti Xuanjie

赵家凤 薛荣书 编解

四川科学技术出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店重庆发行所发行

重庆大学印刷厂印刷

统一书号：7298·271

1987年10月第1版 开本787×1092毫米1/32

1987年10月第1次印刷 字数310千

印数1—6300册 印张14.5 插页1

定价：3.15元

ISBN7-5364-0100-0/G·17

内 容 简 介

这是我社继《1986硕士研究生物理化学试题选解》后出版的第二本题解书。应读者要求，已纳入硕士研究生丛书，准备逐年出书。本书收集了今年中国科技大学、北京大学、清华大学、中国科学院上海有机化学研究所、北京师范大学等20所大学29份试题。在去年考题的基础上，补充了结构化学部分，使全书内容更为充实、完整。作者是多年从事物理化学教学的教师，解题从学生疑难处着手，由浅入深地引导他们理解不同类型试题的题意，开阔思路，帮助他们掌握有关理论，学会各种计算技巧。虽然试题难度颇大，但由于解答得法，学生较易掌握。

全书试题新颖灵活、内容丰富、覆盖面广，反映了国内当前物理化学教学水平，可供有关专业考生备考之用，对大专院校学生，自学深造者，工程技术人员及化学教师均有参考价值。

序 言

为了对物理化学课程内容深入地理解和牢固地掌握，在学习过程中必须思考一些问题，演习一些计算题，这也是学好物理化学的一个重要环节。它可以加深对抽象概念的理解，得到灵活运用基本规律、分析问题、解决问题的训练，从中提高学习质量。

但在解题时，学生经常会遇到各种各样的困难，引起产生困难的原因之一是教科书上例题太少，因而学生孤陋寡闻，无所遵循。为了帮助他们提高解题能力，熟练演算技能，深入地、牢固地掌握物理化学基础理论，出版一些物理化学习题集及题解，让学生增长见闻是非常必要的。

这方面的书国内出版得还不多，不能适应当前形势的需要。而且大多数书中编解的题目均属入门型题目，较为陈旧，简单，仅对初学者合适。

《1986硕士研究生物理化学试题选解》（四川科技出版社1986年11月版）一书出版后，深受读者欢迎，这就用事实说明了出版一些题目新颖灵活，难度较大的习题集及题解的必要性。

赵家凤、薛荣书编解的《1987硕士研究生物理化学试题选解》，应读者要求将结构化学的内容也收入书中，这就使本书成了一本完整的物理化学试题题解了，给读者提供了更大的方便。本书收集了国内有影响的20所高校（其中有工科理科，还有师范院校）1987年硕士生物理化学入学试题，并

对每个题目作了详尽的解答。

1987年的入学试题更加新颖灵活，难度增高、覆盖面加大。反映出国内物理化学水平的进一步提高，对硕士生物理化学入学水平有了更高的要求。

本书对大专院校正在学习物理化学课程的学生巩固基础知识，提高解决问题的技巧和独立思考能力都将有很好的效果；对高年级学生深入复习，有关专业考生备考复习，以及自学深造者无疑也会有很大的帮助。由于本书为读者提供了很多新的，有意义的题目，对从事物理化学教学的同志也不失为一本很好的教学参考资料。

唐代朴 屈松生

· 1987.5

目 录

第一章 化学热力学	(1)
一、填空题(1—22).....	(1)
二、是非题(23—32).....	(5)
三、选择题(33—75).....	(6)
四、问答题(76—85).....	(15)
五、证明题(86—97).....	(24)
六、计算题(98—141)	(47)
第二章 相平衡	(117)
一、填空题(142—145).....	(117)
二、是非题(146)	(118)
三、选择题(147—152).....	(119)
四、问答题(153—157).....	(120)
五、计算题及相图绘制与分析(158—171).....	(123)
第三章 统计热力学	(142)
一、填空题(172—175).....	(142)
二、是非题(176)	(143)
三、选择题(177—181).....	(143)
四、问答题(182—184).....	(144)
五、证明题(185—186).....	(149)
六、计算题(187—195).....	(152)
第四章 化学动力学	(168)
一、填空题(196—201).....	(168)

二、是非题(202—205).....	(169)
三、选择题(206—233).....	(170)
四、问答题(234—236).....	(172)
五、证明题(237—240).....	(176)
六、计算题(241—262).....	(181)

第五章 电化学..... (225)

一、填空题(263—275).....	(225)
二、是非题(276—277).....	(228)
三、选择题(278—290).....	(228)
四、问答题(291—293).....	(231)
五、计算题(294—316).....	(234)

第六章 表面化学与胶体化学..... (271)

一、填空题(317—331).....	(271)
二、是非题(332—334).....	(273)
三、选择题(335—346).....	(274)
四、问答题(347—354).....	(277)
五、计算题(355—361).....	(284)

第七章 结构化学..... (292)

一、填空题(362—364).....	(292)
二、选择题(365—382).....	(292)
三、问答题及计算题(383—407).....	(296)

第八章 物理化学实验..... (326)

一、填空题(408—413).....	(326)
二、是非题(414).....	(327)

三、选择题(415—419).....	(327)
四、问答题(420—422).....	(329)
五、计算题(423—424).....	(334)

附录 20所大学有关专业1987年硕士研究生

物理化学入学试题.....	(337)
中国科技大学.....	(337)
北京大学.....	(343)
清华大学.....	(347)
中国科学院上海有机化学研究所.....	(353)
北京师范大学.....	(358)
南京大学.....	(364)
武汉大学.....	(372)
浙江大学.....	(375)
天津大学.....	(379)
成都科技大学(两份试题).....	(383)
北京化工学院.....	(388)
华东化工学院(两份试题).....	(392)
大连工学院(三份试题).....	(399)
华南工学院(三份试题).....	(412)
东北工学院.....	(417)
中南工业大学(两份试题).....	(422)
四川师范学院.....	(433)
西南师范大学.....	(439)
华东石油学院(北京研究生部).....	(443)
重庆大学(两份试题).....	(448)

第一章 化学热力学

包括热力学第一、二定律及化学平衡)

一、填充题

1. 反应 $2C(\text{石墨}) + O_2(\text{气}) = 2CO(\text{气})$ 在 $298K$ 时的平衡常数为 K , 则 $CO(\text{气})$ 在 $298K$ 的标准生成吉布斯函数 $\Delta G_f^\circ = -RT \ln K^{\frac{1}{2}}$ 。

2. 理想气体节流膨胀过程 (即焦耳—汤姆逊实验) 的 $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta F > 0$ 。

(1、2题清华大学)

3. 25°C 时, 一定量纯液体 A 与纯液体 B 相混合, 平衡时分两层 (记为 α 液相和 β 液相)。测知 α 和 β 液相的组成 (以 B 的摩尔分数表示) 分别为 0.980 和 1.000×10^{-2} , 假定两溶液均可近似按理想稀溶液处理。以 k_α 代表组分 A 在 α 液相中的亨利常数; 以 k_β 代表组分 B 在 β 液相中的亨利常数 [k_α 与 k_β 的量纲均为 (压力)/(摩尔分数)]。设在该温度下, 纯 A 液体的蒸气压是纯 B 液体蒸气压的 1.50 倍, 则 $k_\alpha/k_\beta = 0.758$ 。

4. 5.000mol 某理想气体 ($C_{p,m} = 29.36\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 在绝热条件下由 273.2K , 1.000MPa 膨胀到 203.6K , 0.1000MPa , 该过程的 $Q = 0\text{kJ}$; $W = 7.324\text{kJ}$; $\Delta H = -10.217\text{kJ}$; $\Delta S = 52.56\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

5. 公式 $dU = TdS - PdV$ 的适用条件是: 封闭体系进

行可逆过程, $W' = 0$; 两个独立的状态变量足以确定其状态的物系; 定量、定组成的均相物系 (流体); 封闭物系的 P 、 V 、 T 变化 (即无组成变化)。

(3、4、5 题大连工学院)

6. 理想气体混合物在一定温度下, 若体系总体积不变, 加入一种新气体组分, 这时体系中各气体分压将如何变化: 不变 ($P_i = \frac{n_i}{V} RT$), 它们的化学位又将如何变化:

不变 ($\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$)。

7. 请注明广义化学位 μ_i 各表达式中偏导数的下标。(注脚) $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}。$$

8. 某循环过程如图 1, $1 \rightarrow 2$ 绝热不可逆; $2 \rightarrow 3$ 绝热可逆; $3 \rightarrow 1$ 恒温可逆。则在恒温可逆过程中体系与环境交换的热 $Q_{3 \rightarrow 1}$ 的符号应为负 ($Q_{3 \rightarrow 1} < 0$), 其原因是 $1 \rightarrow 2$ 绝热不可逆, 所以 $\Delta S_{1 \rightarrow 2} > 0$, $2 \rightarrow 3$ 绝热可逆, 所以 $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = 0$, 根据状态函数的性质: 状态函数的改变值只与始末态有关而与过程无关, 可以得到 $\Delta S_{1 \rightarrow 3} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} > 0$,

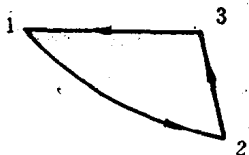


图 1

则 $\Delta S_{3 \rightarrow 1} < 0$, 根据熵变计算式

$$\Delta S_{3 \rightarrow 1} = \frac{Q_{3 \rightarrow 1}}{T} < 0, T > 0, \text{ 所以, } Q_{3 \rightarrow 1} < 0。$$

以, $Q_{3 \rightarrow 1} < 0$ 。

9. 多组分体系容量性质 X 的集合公式为 $X = \sum n_i \bar{X}_i$, 其

使用条件是等温等压。

10. 现有 A 、 B 两种水溶液， A 溶液渗透压较 B 低。当 A 、 B 之间隔一半透膜（只水分子可通过），这时水的渗透方向是从 A 溶液到 B 溶液。

11. 克劳修斯——克拉佩龙公式导出中液体体积被忽略，为保证计算结果的准确性，使用此式时对体系所处的温度要求是在三相点和临界温度之间。

12. 一般物质的恒压摩尔热容 C_P 大于恒容摩尔热容 C_V ，其原因是在等容过程中，体系不做体积功，当升高温度时，它从环境所吸收的热量全部用来增加内能；但在等压过程中升高温度时，体系除增加内能外，还要多吸收一部分热量用以对外做膨胀功。因此，一般物质的 C_P 恒大于 C_V 。

13. 试给出热力学可逆过程的定义，某一体系经过某一过程，由始态变到终态之后，又使其恢复到原来状态（ $A \rightarrow B \rightarrow A$ ），体系和环境都没有留下任何痕迹（或称影响），则原来的过程就称为可逆过程。

（6—13，华东石油学院）

14. 1 摩尔理想气体，始态温度为 T_1 ，体积为 V_1 ，经历不同过程，达到终态体积都为 $2V_1$ ，则体系的熵变分别为：

(1) 等温可逆膨胀 $\Delta S \geq 0$

(2) 绝热自由膨胀 $\Delta S \geq 0$

(3) 绝热可逆膨胀 $\Delta S = 0$

15. 把 100°C ，1 大气压下的 1 摩尔水向真空完全蒸发为同温、同压下的水蒸气，水的汽化热 $\Delta H_v = 40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则

$$\Delta G = 0, \Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$$

16. 对任意均相封闭体系

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P > 0, \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T > 0, \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_T < 0$$

(14—16题北京师范大学)

17. 在1atm, 25°C下, 单斜硫的摩尔熵为32.0J·K⁻¹·mol⁻¹, 正交硫的摩尔熵为31.9J·K⁻¹·mol⁻¹, S_单及S_正燃烧时分别放热297.2和296.9kJ·mol⁻¹。在1atm下两种晶形的转变温度是95.5°C, 此时S_正→S_单吸热397.5J·mol⁻¹。25°C, 1atm时S_正→S_单 ΔH = 293J, ΔG = 93.3J, 说明正交硫稳定。95.5°C, 1atm下, ΔG = 0, 说明S_正 ⇌ S_单达成平衡。

(成都科技大学)

18. 1mol理想气体自T₁→T₂; V₁→V₂, 则其熵变ΔS = $n \tilde{C}_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\Delta S = n \tilde{C}_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$ 。

19. i 物质自α相扩散入β相, 在相间扩散过程中是否从浓溶液扩散入稀溶液中? 不一定。

20. 在P—V图上理想气体的等温线与绝热线相交于一点时, 在交点处哪条线的斜率大? 绝热线的斜率大。因为在绝热膨胀过程中, 一方面气体的容积变大, 另一方面气体的温度下降, 这两个因素都使气体的压力降低, 而在等温膨胀过程中却只有第一个因素, 即容积的变化使压力降低, 所以它变化的坡度较小; 在绝热压缩过程中, 一方面气体的容积变小, 另一方面气体的温度升高, 这两个因素都使气体的压力升高。而在等温压缩过程中却只有第一个因素, 即容积的变化使在压力升高, 所以它的变化坡度较小。也可以从方程式来证明, 对PV^γ = 常数求偏微商, 得绝热曲线的坡度, 为

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$; 对 $PV = nRT$ 求偏微商, 得等温线的坡度, 为 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$, 可见绝热曲线的坡度较大。

21. 某气相反应 $A \rightleftharpoons C + D$ 是吸热反应, 在 25°C 时其平衡常数 $K_P = 1$; 问此反应的 ΔS° 是正还是负值? ΔS° 是正值, 此反应在 40°C 时的 K_P 是否比 25°C 的大? 40°C 的 K_P 比 25°C 的大, 因为 $\Delta H^\circ > 0$ 。 (17—21 武汉大学)

22. 已知: 范德华气体在压力不大时, 有 $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \frac{2a}{RT} - b$, 且摩尔恒压热容为 C_P , 则此气体的焦耳——汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \frac{1}{C_P} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$, 此气体经节流膨胀压力由 P_1 变化到 P_2 , 则过程热焓的变化 $\Delta H = 0$ 。

(北京化工学院)

二、是非题

(凡认为正确的请在题首括弧内填上十号, 错误的填上一号)

(-) 23. 如果一个系统在变化过程中向环境放出热量, 则该系统的内能必然减少。

(-) 24. 在等温等压条件下, $\Delta G > 0$ 的过程一定不能进行。

(+) 25. 如果一个化学反应的 ΔH 不随温度变化, 则其 ΔS 也不随温度变化。

(+)26. 如果某一系统从初态 a 经过一个不可逆过程变化到终态 b , 则此过程环境的熵变一定大于应系统由初态 a 经过一个可逆过程变化到终态 b 的环境熵变。

(+)27. 对一确定组成的溶液来说, 如果我们选取不同的标准态, 则组分 B 的活度及活度系数也不同。

(-)28. 当一个化学反应处于平衡状态时, 反应的标准吉布斯函数变化 $\Delta G^\ominus = 0$ 。

(+)29. 气相化学反应的平衡常数 K_p 与反应压力无关。
(23—29 清华大学)

(-)30. 封闭物系经历任何可逆过程, 物系的熵总是守恒的。

(+)31. 在任何温度, 压力下, 遵从(1) $PV = nRT$ 及
(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 两式的气体, 叫做理想气体。

(-)32. 在一隔离物系中, 若发生一可逆变化过程 $\Delta S > 0$; 若发生一不可逆过程 $\Delta S = 0$ 。

(30—32 大连工学院)

三、选择题

(请选择一个你认为正确的答案, 将编号填于题首的括号内)

(1、2)33. 理想气体反抗恒定外压绝热膨胀时

(1) $\Delta U < 0$, (2) $\Delta T < 0$, (3) $\Delta S = 0$

(3)34. 在气体的化学势表达式 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln f_i$ 中, 标准态是:

(1) 实际气体 $f_i = 1 \text{ atm}$ 的状态。

(2) 实际气体 $P_i = 1\text{atm}$ 的状态。

(3) 纯理想气体 $P_i = 1\text{atm}$ 的状态。

(2)35. 在某温度下, 一定量的 PCl_5 (气) 在一密闭容器中达到分解平衡。若往此容器中充入 N_2 (气) 使系统压力增加一倍 (体积不变), 则 PCl_5 (气) 的离解度将

(1) 增加; (2) 减少; (3) 不变。

(1)36. 由于质量事故, 某药厂生产的一批生理盐水的浓度远远高于药典规范的最高水平。若将该盐水注入人体血液中, 将导致

(1) 血红细胞中部分水渗出细胞

(2) 血液中水分将渗入血红细胞

(3) 没有什么生理影响

(3)37 用 100mlCCl_4 (液) 从 1000ml 碘的水溶液中萃取碘, 下列何种方法可使溶液中残存的碘含量最少。

(1) 用 100mlCCl_4 一次萃取

(2) 分两次萃取, 每次用 50mlCCl_4

(3) 分四次萃取, 每次用 25mlCCl_4

(33—37 清华大学)

(1)38. 当真实气体分子间吸引力起主要作用时, 压缩因子为

(1) $Z < 1$; (2) $Z > 1$; (3) $Z = 1$; (4) $Z < 0$

(4)39. 用手册数据算得的化学反应标准自由焓变 ΔG_{298}^0 判断此温度下反应可能进行的条件为

(1) $\Delta G_{298}^0 > 0$; (2) $\Delta G_{298}^0 < 0$;

3) $\Delta G_{298}^0 > 40\text{KJ}$ (4) $\Delta G_{298}^0 < -40\text{KJ}$

(3) 40. 节流过程中体系的熵变

(1) $\Delta S > 0$; (2) $\Delta S < 0$; (3) $\Delta S = 0$; (4) 上述三者不一定。

(1) 41. 苯——甲醇体系具有低恒沸点, 则任意浓度的此溶液

- (1) 气化时温度不变;
- (2) 气化时气液相浓度相等;
- (3) 在一个精馏塔中可分离得一个纯物;
- (4) 用精馏方法完全不能分离各组分。

(2) 42. 根据手册数据由公式算得 $\ln K_P = 28.58$, 则求出 K_P 的值应取

- (1) 2.583×10^{12} ; (2) 2.58×10^{12} ;
- (3) 2.6×10^{12} ; (4) 3×10^{12}

(38—42 华东石油学院)

(B) 43. n 摩尔单原子理想气体恒压升高温度从 T_1 至 T_2 , ΔU 等于

(A) $nC_P\Delta T$ (B) $nC_V\Delta T$ (C) $nR\Delta T$

(D) $nR\ln\frac{T_2}{T_1}$

(C) 44. 两个液态组元混合形成理想溶液, 混合过程的

(A) $\Delta V = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta G = 0$;

(B) $\Delta V > 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$;

(C) $\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$;

(D) $\Delta H > 0$, $\Delta V < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$ 。

(C) 45. 若一化学反应的 $\Delta C_P = 0$, 反应的

(A) ΔH , ΔG , ΔS 都不随温度而变,

(B) ΔH 不随温度变, ΔG , ΔS 随温度而变,