

1986

硕士研究生

物理化学 试题选解

赵家凤 编解
李昌箴
唐代朴 主审



本

四川科学技术出版社

1 9 8 6

硕士研究生物理化学试题选解

赵家凤 李昌箴 编解
唐代朴 主审

责任编辑, 罗云章
封面设计, 文小牛
技术设计, 翁宜民

1986硕士研究生物理化学试题选解
赵家凤 李昌箴 编解

四川科学技术出版社出版
(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

郫县印刷厂 印刷

统一书号, 7298·228

1986年11月第1版 开本787×1092毫米 1/32

1986年11月第1次印刷 字数 260千

印数 1—3,000册 印张 12.125

定价, 2.05元

内 容 简 介

物理化学试题往往题意深奥，计算繁多，不少考生视为难途，望而生畏；对硕士研究生试题更觉高不可攀。本书收集了一九八六年北京大学、清华大学、北京师范大学等十七所著名高等院校招考硕士研究生的物理化学试题，编解者从考生疑难之处着手，由浅入深地引导他们接触不同类型选题，理解题意，开阔思路，帮助他们由易就难地学会各种计算技巧。虽然试题难度颇大，但由于解答详尽得法，考生较易掌握。

本书试题新颖灵活，内容丰富，覆盖面广，基本上反映了国内当前物理化学教育水平，有关专业考生备考复习，对大专院校学生、自修深造者、工程技术人员及化学教师均有参考价值。

11/1 95/06

序 言

为了对物理化学课程内容深入地理解和牢固地掌握,在学习过程中必须演算大量的题目,通过解题还可以培养学生独立思考能力,解决问题的能力。

但在解题时,同学经常会遇到各种各样的困难,为了帮助同学提高解题能力,熟练演算技巧,深入地、牢固地掌握知识,出版一些物理化学习题集及其题解是非常必要的。

国内这方面的书还不多,不能适应当前的需要,且大多数书所编辑的题目均属入门型题目,较为古老,较为简单,仅仅对于初学者合适。

本书编辑之题目(汇集了1986年国内较有影响的十七所院校硕士生入学物理化学考题),较为新颖、灵活、多样,且难度亦较大,并对每个题作了详尽的题解,对大专院校高年级学生深入复习物理化学,无疑会有较大的帮助;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工作的同志也不失为一本很好的参考书。

黄宗卿 唐代朴

目 录

第一章 化学热力学	(1)
一、填空题 (1—35)	(1)
二、是非题 (36—45)	(7)
三、选择题 (46—84)	(8)
四、问答题 (85—95)	(18)
五、证明题 (96—105)	(23)
六、计算题 (106—142)	(41)
第二章 相平衡	(105)
一、填空题 (143—148)	(105)
二、选择题 (149—151)	(106)
三、计算题及相图绘制与分析 (152—167)	(107)
第三章 统计热力学	(135)
一、简要回答问题 (168—172)	(135)
二、证明题与公式推导 (173—176)	(137)
三、计算题 (177—181)	(145)
第四章 化学动力学	(157)
一、是非题 (182—185)	(157)
二、选择题 (186—195)	(157)
三、填空题 (196—199)	(159)
四、计算题与公式推导 (200—220)	(160)
第五章 电化学	(208)

一、选择题 (221—233)	(208)
二、填空题 (234—243)	(211)
三、计算题 (244—265)	(213)
第六章 表面化学与胶体化学	(246)
一、选择题 (266—274)	(246)
二、回答问题 (275—283)	(248)
三、填空题 (284—292)	(253)
四、计算题 (293—294)	(254)
第七章 物理化学实验	(257)
一、问答题 (295—301)	(257)
二、填空题 (302—305)	(260)
三、实验原理、方法及使用仪器 (306—310)	(261)
附录 十八所大学有关专业1986年硕士研究生	
物理化学试题	(269)
北京大学	(269)
清华大学	(273)
北京师范大学	(278)
华南工学院	(282)
华南工学院	(283)
华南工学院	(294)
成都科技大学	(299)
天津大学	(303)
天津大学	(307)
北京工业大学	(310)
北京工业大学	(314)
大连工学院	(318)

重庆大学.....	(325)
重庆大学.....	(330)
重庆大学.....	(334)
西南师范大学.....	(337)
浙江大学.....	(343)
兰州大学.....	(348)
四川大学.....	(352)
山东大学.....	(356)
武汉大学.....	(360)
南京大学.....	(367)
南京大学.....	(370)
厦门大学.....	(373)
后记.....	(378)

第一章 化学热力学

(包括热力学第一、二定律及化学平衡)

一、填空题

1. 在 1 atm 及温度 T 下化学反应的熵变 $\Delta S_T^\bullet = \Delta S_{298}^\bullet$
 $+ \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$ 。

2. 在孤立体系 (或绝热体系中) 进行的可逆过程 $\Delta S = 0$, 进行不可逆过程 $\Delta S > 0$ 。

3. 基尔戈夫公式是用于计算任意温度下进行的化学反应热效应。

4. 范特荷夫等温方程式应用于平衡体系得到的结论是 $Q_P = K_P$; 应用于标准体系得到的结论是 $\Delta G = \Delta G^\circ$ 。

(1、2、3、4 题。重庆大学金材专业)

5. 已知维里型方程 $PV_m = A + BP + CP^2 + \dots$ 中的维里系数 A 、 B 、 C 等只是温度的函数, 当压力 $P \rightarrow 0$ 时方程式将还原成 $PV_m = RT$ 方程 (写出方程的具体形式)。

6. 对理想气体的单纯状态变化, 式 $du = nC_v dT$ 适用于任何过程; 而对实际气体的单纯状态变化, 式 $du = nC_v dT$ 适用于等容过程。

7. 将0.16摩尔甲醇(液)放在氧弹量热计中, 充入氧气进行燃烧, 其燃烧反应方程为 $0.16\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \times 0.16\text{O}_2(\text{g}) = 0.16\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \times 0.16\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; 在25℃放热119.5KJ, 因此, 1摩尔甲醇在25℃时的标准燃烧焓 $\Delta H_c^\circ = 746.9\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. 下列过程中, 哪一种状态函数(U, H, S, F, G)的改变量等于零:

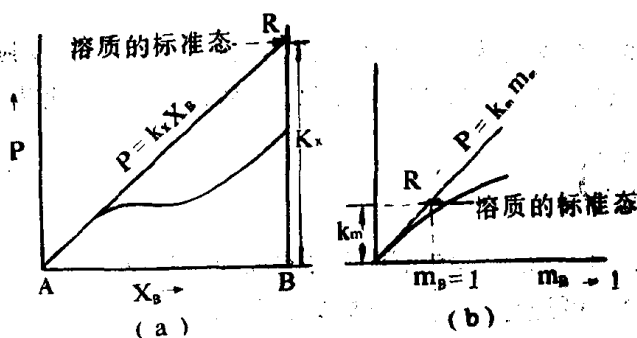
(a) 液体水在80℃和1大气压下的蒸发过程 $\Delta U \cdot \Delta H \cdot \Delta S \cdot \Delta F \cdot \Delta G$ 皆不为零。

(b) 实际气体的绝热可逆膨胀过程 $\Delta S = 0$ 。

9. 1摩尔理想气体在25℃时恒温可逆地从1 dm³膨胀到10dm³, 此体系的熵差 ΔS 应为 $\Delta S_T = 19.14\text{J} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 若此1摩尔理想气体绝热不可逆地从1 dm³膨胀到10dm³, 此时环境的熵差 ΔS 应为 $\Delta S_{\text{环}} = 0$ 。

10. 实际气体混合物中i组分的逸度 f_i 可由式 $f_i = f_i^\circ x_i$ 计算。式中 f_i° 为纯i组分在其压力等于混合气体总压时的逸度; f_i° 可以用图解法、对比状态法、近似法等方法求得。

11. 设有二组分体系, A为液剂B为溶质组成一稀溶液, 试在图1(a), (b)上画出稀溶液中溶质B的标准态。



(a) 浓度用摩尔分数 x 表示 (b) 浓度用质量摩尔浓度 m 表示

图1 稀溶液中溶质B的标准态示意图

12. 已知麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, 则 1 摩尔范德华气体的 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\widetilde{V} - b}$, 并求该气体在恒温下从 V_1 膨胀到 V_2 的 $\Delta S = R \ln \frac{\widetilde{V}_2 - b}{\widetilde{V}_1 - b}$ 。

(5—12题。浙江大学)

13. 实际气体节流膨胀过程 $Q = \text{零}$, $\Delta H = \text{零}$ 。

14. 在绝热钢瓶中化学反应 $\Delta u = \text{零}$ 。

15. 过冷水凝结成同温度的冰, 则 $\Delta S_{\text{体}} < \text{零}$, $\Delta S_{\text{总}} > \text{零}$ 。

16. 对于只作膨胀功的封闭体系, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ 的值 $< \text{零}$ 。

17. 理想气体经过一个不可逆循环后, $\Delta S_{\text{体}} = \text{零}$, $\Delta S_{\text{环}} > \text{零}$ 。

18. 在温度为 T (K), 压力为 P (atm), 反应

$C_2H_6(g) = C_2H_4(g) + H_2(g)$ 的 K_c 与 K_x 之比为 $K_c : K_x$

$$= \left(\frac{P}{RT} \right).$$

(13—18题。北京工业大学环境专业)

19. 可逆绝热过程为 (2) 等熵过程。

(1) 等焓; (2) 等熵; (3) 等自由焓。

20. 水在 100°C , 1 atm 下气化是在两相平衡的条件下进行的一个可逆过程, 因此 (2) $\Delta S_{\text{体}} > 0$, $\Delta S_{\text{总}} = 0$ 。

(1) 过程的熵变化 $\Delta S = 0$;

(2) 汽化是液变气, 熵增大, $\Delta S > 0$ 。

21. 在 723°C 反应 $Fe(s) + CO_2(g) = FeO(s) + CO(g)$ 的 $K_p = 1.82$, 如果气相中 CO_2 含量大于 65%, 则 (2) Fe 将被氧化。

(1) Fe 将不被氧化;

(2) Fe 将被氧化;

(3) 反应是可逆平衡。

22. 在绝对零度, CO, NO 这类极性分子形成的晶体, 其熵值为 (1) 0。

(1) 0;

(2) $11.52\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

(3) $5.76\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

23. 任何增加熵的放热反应是 (1) 可能自发进行的。

(1) 可能自发进行的;

(2) 不可能自发进行的。

24. 下列反应的平衡常数 $C + O_2 = CO_2$ 为 $K^{(1)}$;

$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ 为 $K^{(2)}$ 而 $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ 为 $K^{(3)}$ 则

三个平衡常数间的关系为

$$K^{(3)} = \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}} \text{ 即 (3) } K^{(1)} = K^{(2)} \cdot K^{(3)}.$$

(1) $K^{(1)} = K^{(2)} + K^{(3)}$;

(2) $K^{(2)} = K^{(1)} \cdot K^{(3)}$;

(3) $K^{(1)} = K^{(2)} \cdot K^{(3)}$ 。

25. 在有溶液参加的化学反应中, 平衡常数的值与标准态的选择 (2) 有关。

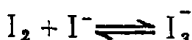
(1) 没有关系; (2) 有关。

(19—25题。北京工业大学环境化学工程)

26. 在一定温度下对于组成一定的某溶液, 若对 i 组分选择不同的标准态, 则以下各量是否改变?

i 组分的 μ_i 不改变, μ_i^0 改变, a_i 改变。

27. 某温度下浓度为 $a \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KI 水溶液 (完全电离的极稀溶液) 中溶有浓度为 $b \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 I_2 , 溶液中发生反应:



达到平衡时测得溶液上方 I_2 的蒸气分压为 P , 已知 I_2 在水溶液中的亨利常数为 k_c 。则该反应的平衡常数:

$$K = \left(\frac{b - \frac{P}{k_c}}{\frac{P}{k_c} \left(a - b + \frac{P}{k_c} \right)} = \frac{bk_c - P}{P \left(a - b + \frac{P}{k_c} \right)} \right).$$

28. H_2 在铁液中的溶解度随温度上升而增加。当 H_2 的分压 P 下降为 $\frac{P}{2}$ 时, 其在铁液中的溶解度 C 改变为 $\sqrt{\frac{2}{2}} C$ 。

(26—28题。天津大学金热及结构工程)

29. 在 40°C 时的苯及二氯乙烷的蒸气压分别为 24.33 及 20.66KPa , 设将 0.300mol 苯与 0.900mol 二氯乙烷混合, 该溶液可视为理想溶液, 则 40°C 时与该溶液呈平衡的蒸气组成 (以苯的摩尔分数表示) 为 0.282 。(注: $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$; $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$)。

30. 28.15°C 时, 摩尔分数 $X_{\text{丙酮}} = 0.287$ 的氯仿—丙酮溶液的蒸气压为 29.40KPa , 饱和蒸气中氯仿的摩尔分数为 0.181 。已知纯氯仿在该温度时的蒸气压为 29.57KPa , 以同温度下纯氯仿为标准态, 氯仿在该溶液中的温度系数为 0.252 ; 活度为 0.182 。

(29、30题。大连工学院)

31. 两气体的对比温度 T_r , 对比体积 V_r , 对比压力 P_r 相同, 这时我们称两气体处于同一对比状态。

32. $\Delta H = Q_p$, $\Delta u = Q_v$ 二式成立的条件前者是: 封闭体系不作非体积功的恒压变化过程, 后者是封闭体系不作非体积功的恒容变化过程。

33. 具有最低恒沸点的双液系 A 、 B , 无论什么成分, 其精馏结果总是得到恒沸混合物 (下列答案中任选一个填空: 纯 A , 纯 B , 恒沸混合物)。

34. 气相反应 $\Delta G^0 = -RT \ln K_f = -RT \ln K_p K_r$, 当

$P_{\text{总}}$ 变化时对平衡 有 影响, 对 K_p 有 影响, 对 K_f 无影响。

35. 实际溶液中, 溶质 i 若采用不同浓标表示其活度, 其化学位 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, μ_i^0 不相同, a_i 不相同 μ_i 相同。

(选择相同, 不相同中任一个填空)

(31—35题。重庆大学综合基础题)。

二、是非题 (凡认为正确的请在括弧内填上+号 错误的填上-号)

(-) 36. 冰在 0°C , 1atm 条件下转变为水, 物系的熵变 $\Delta S = \frac{Q}{T} > 0$, 所以该过程可以自发进行。

(-) 37. $dU = TdS - PdV$ 若有一理想气体, 在等温条件下从 P_1 自由膨胀到 P_2 , 则 $du = 0$, $PdV = 0$, $dS = 0$ 。

(-) 38. 在非等压过程中焓的变化 $\Delta H = \Delta u + \Delta(PV)$, 它的物理意义是在此过程中体系吸收(或放出)的热量。

(+) 39. 对于一定量的理想气体, 温度一定, 内能与焓值一定, 压力与体积的乘积一定。

(-) 40. 在 100°C , 1atm 下, 水的汽化是等温等压的相变过程, 始、终态的温度, 压力相等; 如果把水蒸气看成是理想气体, 则因理想气体的内能只是温度的函数, 所以 Δu 应等于零。

(-) 41. 从微观本质看, 理想溶液和理想气体都相当于分子本身无体积, 分子间无作用力。

(36—41题。重庆大学金材专业)

(+) 42. 隔离(或孤立)物系的内能总是守恒的。

(+) 43. 封闭物系在绝热条件下可能发生的任何过程, 物系的熵总不减少。

(-) 44. 封闭物系在恒压过程中吸收的热等于该物系的焓。

(-) 45. 化学平衡常数是物系的状态函数。

(42—45题。大连工学院)

二、选择题 (请选择一个你认为正确答案, 将编号填于题首的弧括内)

(3) 46. 1 mol 理想气体从相同的始态 P_1, V_1, T_1 分别经绝热可逆膨胀(终态 P_2, V_2, T_2) 和绝热不可逆膨胀(终态 P_2, V'_2, T'_2) 两个过程, 两过程具有的关系是:

(1) $T_2 = T'_2, V_2 = V'_2, S_2 = S'_2;$

(2) $T'_2 > T_2, V'_2 < V_2, S'_2 < S_2;$

(3) $T'_2 > T_2, V'_2 > V_2, S'_2 > S_2;$

(4) $T'_2 < T_2, V'_2 < V_2, S'_2 = S_2.$

(4) 47. 体系经某过程后, 其焓变 $\Delta H = Q_p$, 则该过

程是：

- (1) 理想气体任何过程；
- (2) 理想气体等压过程；
- (3) 真实气体等压过程；
- (4) 封闭体系不做非膨胀功的等压过程。

(2) 48. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ，达到平衡时，某温度下的 $K_P = 0.25$ ，则同温度下反应

$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的 K_P 应为：

- (1) 4；(2) 0.5；(3) 2；(4) 1。

(3) 49. 水以下面两种状态存在 [A, 100℃, 1atm, 液态]，[B, 100℃, 1atm, 气态] 两态的化学势分别为 μ_A 和 μ_B ，它们的关系是：

- (1) $\mu_A > \mu_B$ ；
- (2) $\mu_A < \mu_B$ ；
- (3) $\mu_A = \mu_B$ ；
- (4) $\mu_A = \mu_B = 0$ 。

(2) 50. 某化学反应的 $\Delta H_{298}^\circ < 0$ ， $\Delta S_{298}^\circ > 0$ ，则该反应的平衡常数 K_P 是：

- (1) $K_P > 1$ 且随温度升高而增大；
- (2) $K_P > 1$ 且随温度升高而减小；
- (3) $K_P < 1$ 且随温度升高而增大；
- (4) $K_P < 1$ 且随温度升高而减小。

(2、6、7) 51. 1mol 液体苯在其沸点下蒸发为气体，以下各量不变的有：

- (1) 内能；
- (2) 蒸气压；