

1988年

硕士研究生

物理化学 试题选解

● 赵家凤 薛荣书 编解 ● 唐代朴 主审

重庆大学出版社

1988年

硕士研究生物理化学试题选解

赵家凤 薛荣书 编解
唐代朴 主审

重庆大学出版社

1988年硕士研究生物理化学试题选解

赵家凤 薛荣书 编解
责任编辑 宗联枝 陈晓阳
封面设计 莫 克

•
重庆大学出版社出版发行
新华书店经销
重庆大学出版社印刷厂印刷

•
开本: 787×1092 1/32 印张: 10.625 字数: 239 千
1988年11月第一版 1988年11月第一次印刷
印数: 1—4,200

标准书号: ISBN7-5624-0201-0 定 价: 2.11元
0.31

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，从而提高学习质量。

但在解题时，学生经常会遇到各种各样的困难，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，已出版的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。

《硕士研究生物理化学试题选解》已出版1986及1987两届（四川科学技术出版社出版），该两本书出版后，颇受读者欢迎，这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。

特别应当指出，该两本书出版后，受到了很多兄弟院校从事物理化学教学的同行的重视和关怀，积极地、主动地函寄自己院校的考题与赵家凤副教授，并鼓励《选解》继续按年出版。在如此强有力的支持和关怀下，《1988年硕士研究生物理化学试题选解》一书内容比之前两本书更为丰富。

《1988年硕士研究生物理化学试题选解》一书共收集了

国内有影响的16所高校（其中有理科，工科，还有师范院校）1988年硕士生物物理化学入学试题，对每个题目作了详尽的解答，并按物理化学章节体系将题目及解答进行了分类编辑，便于读者系统学习。

附录Ⅱ、Ⅲ中编入了1981、1982年度全国赴美留学（即CGP）物理化学试题及其解答，这部分内容为本书增色不小，CGP复试是国家教委（原教育部）举办的留美化学研究生计划（CGP）的国内复试，共进行了5次。但由于篇幅所限，今年只收入了1981、1982年的试题及解答，1983、1984及1985三年的试题及解答将收入《1989硕士研究生物理化学试题选解》。

1988年的入学试题更加新颖灵活，难度增加，覆盖面加宽。反映出国内物理化学水平的进一步提高，对硕士生物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

1988年5月于重庆大学

内 容 简 介

本书收集了1988年北京大学、北京师范大学、南京大学、武汉大学、华东师范大学、中南工业大学等16所高校硕士研究生入学试题及全国赴美留学物理化学复试试题(CGP试题),并作了较为详细的解答。

试题来自全国各大区,具有较为广泛的代表性。每套试题涉及的问题都较全面,内容丰富,反映了国内最近时期物理化学学科水平。全国赴美留学物理化学复试总共进行了5次(即1981、1982、1983、1984和1985年共5次),试题难度较大。由于篇幅所限,本书收入了前两届复试试题及解,其余三届复试试题及解留待编入《1989年硕士研究生物理化学试题选解》。

选解力求简练清楚,对较难的题作了必要的简短分析,本书对正在大专院校学习物理化学课程的学生是一本重要的参考书,对从事这方面教学工作的教师具有一定的参考价值,特别对即将报考硕士研究生的读者,显然更具现实意义。

目 录

第一章 化学热力学.....	(1)
一、填空题 (1—21)	(1)
二、是非题 (22—34)	(5)
三、选择题 (35—96)	(6)
四、证明题 (97—107)	(19)
五、计算题 (108—138)	(29)
第二章 相平衡.....	(75)
一、填空题 (139—143)	(75)
二、是非题 (144)	(76)
三、选择题 (145—156)	(76)
四、问答题 (157)	(79)
五、计算题及相图绘制与分析 (158—167)	(79)
第三章 统计热力学.....	(94)
一、填空题 (168—169)	(94)
二、选择题 (170—173)	(94)
三、证明题 (174—176)	(95)
四、计算题 (177—180)	(97)
第四章 化学动力学.....	(104)
一、填空题 (181—186)	(104)
二、是非题 (187—190)	(105)
三、选择题 (191—206)	(105)
四、证明题 (207)	(109)

五、计算题 (208—226)	(111)
第五章 电化学	(141)
一、填空题 (227—229)	(141)
二、是非题 (230—234)	(141)
三、选择题 (235—251)	(142)
四、问答题 (252—255)	(146)
五、计算题 (256—276)	(148)
第六章 表面化学与胶体化学	(178)
一、填空题 (277—280)	(178)
二、是非题 (281—283)	(178)
三、选择题 (284—303)	(179)
四、问答题 (304—307)	(183)
五、证明题 (308)	(185)
六、计算题 (309—313)	(186)
第七章 结构化学	(191)
一、选择题 (314—319)	(191)
二、填空题 (320—340)	(193)
三、是非题 (341—350)	(195)
四、计算题及证明题 (351—362)	(196)
第八章 物理化学实验	(208)
一、填空题 (363—365)	(208)
二、问答题 (366—377)	(208)
附录 I 16所大学有关专业1988年攻读硕士研究生物 理化学入学考试试题	(214)
北京大学	(214)
南京大学	(216)
武汉大学	(223)

北京化工学院.....	(227)
浙江大学.....	(230)
天津大学.....	(235)
成都科技大学 (试题一)	(238)
成都科技大学 (试题二)	(243)
华南理工大学 (试题一)	(246)
华南理工大学 (试题二)	(250)
华南理工大学 (试题三)	(252)
重庆大学 (试题一)	(253)
重庆大学 (试题二)	(260)
国防科技大学.....	(265)
华东石油学院.....	(271)
中南工业大学 (试题一)	(276)
中南工业大学 (试题二)	(278)
东北工学院.....	(281)
昆明工学院 (试题一)	(287)
昆明工学院 (试题二)	(292)
华东师范大学.....	(293)
北京师范大学.....	(297)
附录Ⅱ 1981年CGP物理化学复试题解	(309)
附录Ⅲ 1982年CGP物理化学复试题解	(319)
后记	

第一章 化学热力学

一、填空题

1. 一绝热恒容反应器内装有 H_2 和 Cl_2 混合气, $T = 298\text{K}$, 今用光引发的方法使其化合成 $\text{HCl}(g)$ (假定光照能量可不计), 已知 298K 时 $\Delta H_f^\circ, \text{HCl}(g) = -92.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该过程的 $\Delta u = 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta F < 0$, (填入 $<$ 或 $=$ 或 $>$)。

(浙江大学)

2. -10°C , 1atm 下, 水等温结冰时, 此过程中内能的变化是否能用 $\Delta u = T\Delta S - P\Delta V$ 计算。(不能)。

3. 100°C 时某水溶液中, 水的蒸气压为 380mmHg , 则该溶液中水的活度为 (0.5), 溶液中水的摩尔自由能低于 (2150) $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4. 测定物质燃烧热一般是在氧弹式量热计中进行, 此时反应的热效应 $Q_V = \Delta u$, 则此燃烧反应的焓变 ΔH 和 Q_V 的关系是 ($\Delta H = Q_V + \Delta nRT$)。

(2、3、4题武汉大学)

5. 纯物质的 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ 与该物质的恒压膨胀系数 α 的关系是 $\left(\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V\right)$ 。

6. 已知 1atm , 298K 时某化学反应的熵变 ΔS_{298}° 及其产

物和反应物的等压热容之差 ΔC_P ，则在1atm和温度 T 时，此反应的熵变 $\Delta S_T^0 = (\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT)$ 。

7. 实际发生的过程一定是不可逆过程，故只有在（孤立）体系中已发生的过程必为自发的。

8. 在等温等容且不做非体积功的条件下，体系总是自发地向（功函 F 降低的）方向进行，当（ F ）最低时，体系即处于平衡态。

9. 用摩尔分数表示的化学平衡常数 K_x ，不仅与（ T ）有关，还与（ P ）有关。

（5—9国防科技大学）

10. 若 $\left[\frac{\partial \ln P}{\partial y_A} \right]_T < 0$ ，即气相中 A 增加，总压降低，

则气相中 A 组分的浓度 小于 液相中 A 组分的浓度。

11. 在100g水中含非电解质4.5g，于 -0.465°C 结冰，该溶质的分子量为180。（ $K_{f, \text{H}_2\text{O}} = 1.86$ ）。

（10、11成都科技大学）

12. 对于下列每个过程，体系的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG 中哪一个或哪几个是等于零的。

（1）非理想气体的卡诺循环；（ ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG ）

（2）理想气体的节流膨胀；（ ΔH 和 ΔU ）

（3）液态水在 100°C ，1大气压下蒸发。（ ΔG ）

（浙江大学）

13. n 摩尔范德华气体的状态方程是 $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ 。

14. 热力学关系式 $Q_P = Q_V + P\Delta V$ 适用于无其它功的
(理想气体反应的)封闭体系。

15. 下列各过程中, U 、 H 、 S 、 F 和 G 这几个热力学函数中, 哪个是不变的:

(1) 在绝热、坚固的弹式容器中进行的化学反应。(U)

(2) 1 atm, 100°C 下液体水的汽化。(G)

(13—15 华东师范大学)

16. 1 摩尔理想气体在 300 K 时由 10 atm 等温可逆膨胀到 1 atm, 计算整个隔离体系的 $W = 0$, $Q = 0$, ΔU

$= 0$, $\Delta S = 0$ 。

17. 溶质(i)的活度作如下三种规定

$$(1) \lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i$$

$$(2) \lim_{x_i \rightarrow 0} a'_i = x_i$$

$$(3) \lim_{[\%i] \rightarrow 0} a''_i = [\%i]$$

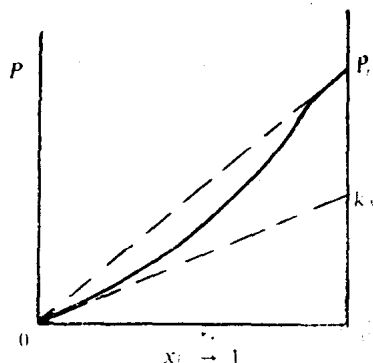


图 1

已知某二元溶液中溶质 i 的蒸气压 P_i 与 x_i 的关系如图,

$P_i^0 = 2.0 \times 10^{-1}$ 巴, $k_x = 5 \times 10^{-2}$ 巴, 求(1) 三种活度 i 间的

关系 $a_i = \frac{k_x}{P_i^0}$, $a'_i = \frac{k_x}{P_i^0} \frac{M_1}{100 M_i} a''_i$, (2) $x_i \rightarrow 1$ 时 $a_i = 1$,

$$a'_i = 4, a''_i = 4 \times \frac{100 M_i}{M_1}.$$

(16、17重庆大学)

18. 5 mol 某纯理想气体由27℃, 10kPa恒温可逆压缩到100kPa, 计算该过程的 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 及化学势的改变 $\Delta\mu$, 将计算结果填入下表:

(注: 1atm=101325Pa=101.325kPa)

Q/kJ	$\Delta U/\text{kJ}$	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta F/\text{kJ}$	$\Delta\mu/\text{kJmol}^{-1}$
-28.72	0	0	-95.73	28.72	5.744

19. 假定反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + \frac{1}{2} C(g)$ 可视为理想气体反应, 并已知有关热数据如下表所示:

	$\Delta H_f^\circ, 298.15\text{K}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{298.15\text{K}}^\circ$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} = a + bT + \frac{c'}{T^2}$		
			a $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$b \times 10^5$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$c' \times 10^{-5}$ $\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$
$A(g)$	-400.00	256.00	13.70	6.40	
$B(g)$	-300.00	250.00	11.40	1.70	2.60
$C(g)$	0	200.00	7.50	0.80	

则该反应在25℃时的 $\Delta H_{298.15\text{K}}^\circ = 100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S_{298.15\text{K}}^\circ = 94\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{1000\text{K}}^\circ = 99.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta S_{1000\text{K}}^\circ = 92.74\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_{P1000\text{K}}^\circ = 0.468$ 。

如让反应在密闭容器内进行, 温度保持1000K, 假定开始只有 $A(g)$, 达到平衡时 $A(g)$ 转化70%, 则平衡时容器内的压力为15.7kPa。

20. 苯与足够过量的空气的混合气，在一坚固密闭的绝热容器内燃烧，该过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 及 ΔF 分别是 >0 ，还是 <0 ，或是 $=0$ ？请用“ >0 ”，“ <0 ”或“ 0 ”字样填入下表：

ΔU	ΔH	ΔS	ΔF
0	>0	>0	<0

(注：其中 F 代表亥氏自由能，即 $F=U-TS$)

21. 某液体的正常沸点为 127°C 。设该液体在此温度下的气化热为 $35.20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则在此温度附近其蒸气压随温度的变化率为 $2.68\text{ kPa}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(18—21大连工学院)

二、是非题(凡认为正确的请在题首括弧内填上“+”号，错误的填上“-”号)

(+)22. 熵增加的放热反应是自发的化学反应。

(+)23. 气体常数 R 值，等于 1 mol 理想气体升高温度 1 K 时所作的等压体积功。

(-)24. 在 298 K ， 1 atm 时白锡与灰锡的熵分别为 $26.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$ 与 $25.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$ ，白锡变成灰锡的 $\Delta H=2.22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在此条件下灰锡较稳定。

(+)25. 处于标准态的 $\text{CO}_2(g)$ 和 $\text{O}_2(g)$ ，其标准燃烧焓值为零。

(-)26. (a) 因为 $\Delta G^0 = -RT\ln Ka$ ，而 Ka 是由平衡时的组成表示的，所以 ΔG^0 表示平衡时产物的自由能与反应物的自由能之差。

(+)26. (b) 在 0.0005 m 的 BaCl_2 电解质水溶液中，其

离子的平均活度系数与同浓度的 CaCl_2 水溶液的相同。

(+)27. 利用弹式量热计测量萘的燃烧热, 这个实验过程是绝热恒容过程。

(+)28. 挥发性溶质溶解在溶剂中形成稀溶液, 溶质的蒸气压一定降低。

(22—28国防科技大学)

(+)29. 水在 25°C , 1大气压下蒸发, 求算熵变的公式: $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ 。

(-)30. 在恒温恒压下可逆电池反应, 求算熵变的公式: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 。

(+)31. 实际气体节流膨胀, 求算熵变公式: $\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} -\frac{V}{T} dP$ 。

(29—31浙江大学)

(-)32. 在标准状态下反应(1)及反应(2)的标准自由焓变化为 $\Delta G_{298}^0(1)$ 、 $\Delta G_{298}^0(2)$, 若 $\Delta G_{298}^0(1) < \Delta G_{298}^0(2) < 0$, 表示该两反应在此条件下可正向进行且反应(1)的速度一定大于反应(2)的速度。

(-)33. 化合物的生成热是单质生成1摩尔该化合物时的等压反应热。

(-)34. K_P 是反应达到平衡时的气体分压商, 所以随反应压力变化而改变。

(32—34重庆大学)

三、选择题

(c) 35. 物质能从液态形式存在的最高温度为

(a) 沸腾温度 T_b ; (b) 波义耳温度 T_B ;

(c) 临界温度 T_c 。

(b) 36. 理想气体经绝热不可逆压缩至另一状态, 它的熵变化是

(a) $\Delta S < 0$; (b) $\Delta S > 0$; (c) $\Delta S = 0$ 。

(d) 37. 已知一定压力下某化学反应的 ΔH 和 ΔS 均为正值(假定 ΔH 和 ΔS 不随温度变化), 试问此反应

(a) 在任何温度下均为自发过程;

(b) 在任何温度下均为非自发过程;

(c) 在低温下为自发过程, 高温下为非自发过程;

(d) 在低温下为非自发过程, 高温下为自发过程。

(a) 38. 在稀溶液中, 溶质标准态的压力值是:

(a) k (亨利常数);

(b) 纯溶质的蒸气压 P_2^0 ;

(c) 溶质摩尔分数 $x_2 \rightarrow 0$ 时, 其压力 $P_2 \rightarrow 0$ 。

(35—38浙江大学)

(b) 39. 某物质的反应级数为负值时, 表示其反应速率随该物质浓度

(a) 升高而增大; (b) 升高而减小;

(c) 升高而不变; (d) 变化关系不确定。

(b) 40. 实验活化能为负值则 k (速率常数) $\sim T$ (温度) 图的斜率为

(a) 大于零; (b) 小于零; (c) 等于零; (d) 不确定。

(a) 41. 在绝热恒容的反应器中, H_2 和 Cl_2 化合成 HCl , 此过程中下列各状态函数的变化值哪个为零

(a) Δu ; (b) ΔH ; (c) ΔS ; (d) ΔG 。

(c) 42. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下的平衡常数为 0.25; 那么, 在此温度下氨的合成反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的平衡常数为

- (a) 4; (b) 0.5; (c) 2; (d) 1。

(39—42 武汉大学)

(d) 43. 1 mol 范德华气体的状态方程可写为

(a) $PV = RT$; (b) $PV = RT + bP$;

(c) $PV = RT + bP - \frac{a}{V} + \frac{b}{V^2}$;

(d) $PV = RT + bP - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$ 。

(b) 44. 理想气体在绝热情况下向真空膨胀, 可以断定:

(a) $W = 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta F > 0$;

(b) $W = 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$;

(c) $W > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$;

(d) $W = 0$, $\Delta G > 0$, $\Delta F < 0$ 。

(d) 45. 体系中 i 物质的偏摩尔量 $\bar{M}_i$ 和化学位 μ_i 的定义, 式为:

(a) $\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$;

(b) $\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_{\text{总}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$;

(c) $\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_{\text{总}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$ 。