

# 特别说明

此资料来自豆丁网(<http://www.docin.com/>)

您现在所看到的文档是使用**下载器**所生成的文档

此文档的原件位于

<http://www.docin.com/p-88392429.html>

感谢您的支持

抱米花

<http://blog.sina.com.cn/lotusbaob>

# 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

(物理化学)

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

☒ 需使用计算器

☐ 不使用计算器

## 一、选择题 (每小题 2 分, 共 70 分)

1. 已知 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为  $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 液体 B 的饱和蒸气压为  $10^5 \text{ Pa}$ , A 和 B 构成理想液体混合物, 当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 B 的物质的量分数为:

- (A) 1/1.5      (B) 1/2      (C) 1/2.5      (D) 1/3

2. 假定某原子的电子态有两个主要能级, 即基态和第一激发态, 能级差为  $1.38 \times 10^{-21} \text{ J}$ , 其余能级可以忽略, 基态是二重简并的。则在 100 K 时, 第一激发态与基态上的原子数之比为:

- (A) 3      (B) 0.184      (C) 1      (D) 0.01

3. 晶体  $\text{CH}_3\text{D}$  中的残余熵  $S_{0,m}$  为:

- (A)  $R \ln 2$       (B)  $(1/2)R \ln 2$       (C)  $(1/3)R \ln 2$       (D)  $R \ln 4$

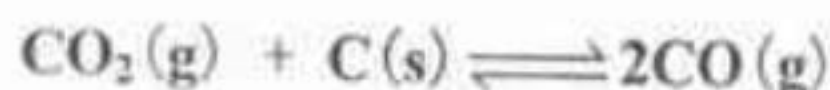
4. 水与苯胺的最高临界溶点温度为  $T_0$  在某工艺中需用水萃取苯胺中的某物质时, 操作的最佳温度应该是:

- (A)  $T > T_0$       (B)  $T < T_0$       (C)  $T = T_0$       (D) 视具体情况而定

5. 下述体系中的组分 B, 选择假想标准态的是

- (A) 混合理想气体中的组分 B      (B) 混合非理想气体中的组分 B  
(C) 理想溶液中的组分 B      (D) 稀溶液中的溶剂

6. 某体系存在  $\text{C(s)}$ ,  $\text{H}_2\text{O(g)}$ ,  $\text{CO(g)}$ ,  $\text{CO}_2\text{(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{(g)}$  五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该体系的独立组分数  $C$  为:

- (A)  $C=3$       (B)  $C=2$       (C)  $C=1$       (D)  $C=4$

7. 某气体服从状态方程  $pV(1-\beta p) = nRT$ ,  $\beta$  为与气体性质和温度有关的常数。根据相图和相律可知, 该气体在气相区、气液共存区、临界点时的自由度分别为:

- (A) 3, 2, 1 (B) 3, 1, 0 (C) 2, 1, 0 (D) 2, 1, 1

8. 理想气体在绝热条件下, 经恒外压压缩至稳定, 此变化中的体系熵变  $\Delta S_{\text{体}}$  及环境熵变  $\Delta S_{\text{环}}$  应为:

- (A)  $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$  (B)  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$   
(C)  $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$  (D)  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

9. 下列表达式中不正确的是:

- (A)  $(\partial U / \partial V)_S = -p$  (适用于任何物质)  
(B)  $dS = C_p d \ln(T/K) - nR d \ln(p/p^\ominus)$  (适用于任何物质)  
(C)  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$  (适用于任何物质)  
(D)  $(\partial U / \partial p)_T = 0$  (适用于理想气体)

10. 对物质的量为  $n$  的理想气体,  $(\partial T / \partial p)_S$  应等于:

- (A)  $V/R$  (B)  $V/nR$  (C)  $V/C_V$  (D)  $V/C_p$

11. 纯液体苯在其正常沸点等温汽化, 则:

- (A)  $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus = \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus = \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus > 0$   
(B)  $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus < \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus < \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus > 0$   
(C)  $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus > \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus > \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus < 0$   
(D)  $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus < \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus < \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus < 0$

12. 某气体状态方程为  $p = f(V)T$ ,  $f(V)$  仅表示体积的函数, 恒温下该气体的熵随体积  $V$  的增加而:

- (A) 增加 (B) 下降 (C) 不变 (D) 难以确定

13. 单原子分子理想气体的  $C_{V,m} = (3/2)R$ , 温度由  $T_1$  变到  $T_2$  时, 等压过程体系的熵变  $\Delta S_p$  与等容过程熵变  $\Delta S_V$  之比是:

- (A) 1:1 (B) 2:1 (C) 3:5 (D) 5:3

14. 等温等压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加, 则 B 的偏摩尔体积将:

- (A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不一定

15. 恒压下, 无非体积功时, 反应  $A \rightarrow B$  温度越高放热越多, 则 A 与 B 相比, A 的:

- (A)  $(\partial S/\partial T)_p$  较大 (B)  $(\partial H/\partial T)_p$  较小  
(C)  $\Delta_r H_m^\ominus$  较小 (D)  $\Delta_r G_m^\ominus$  较大

16. 某只含一种反应物 A 的反应, 其速率常数 k 的量纲是  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 其半衰期的表达式是:

- (A)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  (B)  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$   
(C)  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$  (D)  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

17. 反应  $A + B \rightarrow P$  符合 Arrhenius 公式, 当使用催化剂时, 其活化能降低了  $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在室温 (298K) 下进行反应时, 催化剂使其反应速率常数约提高了几倍:

- (A)  $2 \times 10^5$  (B)  $10^{14}$  (C) 5000 (D)  $9 \times 10^{12}$

18. 研究快速可逆反应动力学的最有效、最常用的一种方法是:

- (A) 弛豫法 (B) 交叉分子束法  
(C) 闪光光解法 (D) 半衰期法

19. 对于基元反应  $I \cdot + H_2 \rightarrow HI + H \cdot$ , 已知键能  $D_{HI} = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_{H-H} = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该反应正方向的活化能大约是:

- (A)  $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (C)  $162 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D)  $154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

20. 下面哪个不是过渡态理论的假设要点:

- (A) 不返回假设 (B) 热平衡分布假设  
(C) 核运动绝热假设 (D) 有效碰撞假设

21.  $A \rightarrow P_1$  与  $B \rightarrow P_2$  两个反应的活化焓相等, 但活化熵相差  $30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 那么室温(298K)下其反应速率常数相差几倍:

- (A) 37 倍 (B) 10 倍 (C) 90 倍 (D) 300 倍

22. 铅蓄电池负极反应的交换电流密度, 比正极反应的交换电流密度约小两个数量级, 这表明:

- (A) 负极反应的恢复平衡的速率小, 容易出现极化  
(B) 正极反应的恢复平衡的速率大, 容易出现极化  
(C) 负极反应的恢复平衡的速率大, 容易出现极化  
(D) 正极反应的恢复平衡的速率小, 容易出现极化

23. 对平行反应, 催化剂不能改变反应体系的:

- (A) 热力学平衡状态 (B) 活化能 (C) 反应机理 (D) 活化熵

24. BET 吸附等温式的表达式是:

(A)  $\theta = k \cdot p^{1/n}$

(B)  $\theta = \frac{RT}{a} \ln(A_0 \cdot p)$

(C)  $\theta = \frac{a \cdot p}{1 + a \cdot p}$

(D)  $V = V_m \frac{C \cdot p}{(p_s - p)[1 + (c - 1)p/p_s]}$

25. 对反应  $A^{3+} + B^{2-} \rightleftharpoons \{A \cdots B\}^+ \rightarrow P$ , 当向体系中加入惰性支持电解质时, 其反应速率常数将:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 很难确定

26. 当电解池的两极流过一定电流时, 阴极和阳极的电势 (用  $\varphi_c$  和  $\varphi_a$  表示) 将比平衡时的电极电势

- (A) 二者均更正 (B) 二者均更负  
(C)  $\varphi_c$  更负,  $\varphi_a$  更正 (D)  $\varphi_c$  更正,  $\varphi_a$  更负

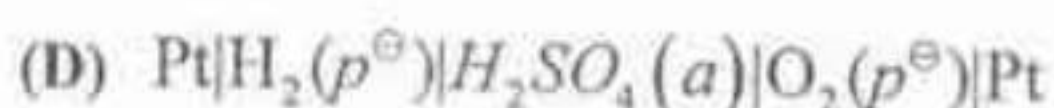
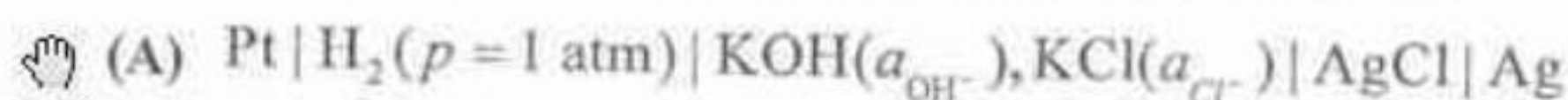
27. 一定浓度下, 某强电解质溶液的摩尔电导率是  $0.12 \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ , 当向该溶液加入  $2 m^3$  的水时, 其摩尔电导率将

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 很难确定

28. 通过电沉积的方式对溶液中金属离子  $A^{2+}$  和  $B^{2+}$  进行分离, 若要使  $[A^{2+}] \leq 10^{-7} \cdot [B^{2+}]$ , 则要求  $\varphi_{B^{2+}/B} - \varphi_{A^{2+}/A}$

- (A)  $> 0.21 V$  (B)  $< -0.21 V$  (C)  $> 0.14 V$  (D)  $< -0.14 V$

29. 下列电池中, 哪一个不能用来测量  $H_2O$  的离子积  $K_w$ ?



30. 电池的电动势测定中不需要用到的装置或方法是:

- (A) 对消法 (B) Wheatstone 电桥  
(C) 温度计 (D) 标准电池

31. 298K 时, 在  $\text{Pt}|\text{H}_2(p=1\text{ atm})|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})||\text{CuSO}_4(a_{\text{CuSO}_4})|\text{Cu}(s)$  右边的溶液中加入  $\text{NH}_3$ , 电池电动势将:  
 (A) 升高 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法确定
32. 对于动电电势 (即  $\zeta$  电势) 的描述, 下面哪一点不正确:  
 (A)  $\zeta$  电势表示胶核与溶液本体间的电势差  
 (B)  $\zeta$  电势的值随外加电解质的浓度增加而变小  
 (C) 当双电层压缩到与溶剂化层叠合时,  $\zeta$  电势为零  
 (D) 当  $\zeta$  电势还没有降低到零时, 就可能观察到溶胶的聚沉现象
33. 对于有过量  $\text{KI}$  存在的  $\text{AgI}$  溶胶, 电解质聚沉能力最强的是:  
 (A)  $\text{MgSO}_4$  (B)  $\text{FeCl}_3$  (C)  $\text{NaCl}$  (D)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
34. 为延长建筑物的寿命和降低成本, 最好不用下面那种水来搅拌用于浇注钢筋的混凝土:  
 (A) 河水 (B) 超纯水 (C) 海水 (D) 去离子水
35. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?  
 (A) 镀锡铁 (B) 铁片 (C) 铜片 (D) 锌片

## 二、计算题 (共 80 分)

1. (15 分)  $5\text{ mol}$ ,  $400\text{ K}$ ,  $10\text{ dm}^3$  的范德华气体, 经绝热自由膨胀到  $50\text{ dm}^3$ 。若  $C_{V,m} = 25.08 + 8.38 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $a = 1.01 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求气体终态的温度  $T$  和  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 。
2. (5 分) 一天然大分子化合物在水的表面可铺展成  $1\text{ 平方米}$  含量为  $2\text{ 毫克}$  的不溶膜, 在  $25^\circ\text{C}$  时此液膜使水的表面张力降低  $0.05\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试计算此化合物的分子量。
3. (7 分) 请写出摩尔电导率的定义, 电解质的摩尔电导率的大小与哪些因素有关, 推导弱酸的摩尔电导率与离解常数以及电离度之间的关系式
4. (7 分) 某药物分解 40% 即失效, 若放置在  $3^\circ\text{C}$  的冰箱中, 保质期为 2 年。某人购回此新药物, 因故在室温下 ( $25^\circ\text{C}$ ) 搁置了两周, 试通过计算说明此药是否失效。已知该药物分解的百分数与浓度无关。且分解的活化能为  $E_a = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. (8 分) 已知  $\varphi_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag})}^\ominus = 0.2224\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^\ominus = 0.7991\text{V}$ , 请设计一个电池反应, 求解  $\text{AgCl}$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ , 并写出电池的表达式, 两个电极反应的表达式。

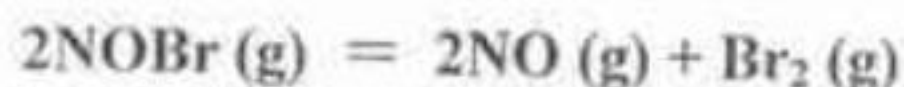
6. (8 分) 考虑下述化学反应:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , 在该反应中,  $A \rightarrow B$  的反应速度与  $A$  的浓度成比例,  $B \rightarrow C$  的反应速度与  $B$  的浓度成比例,  $k_1$  和  $k_2$  分别为  $A \rightarrow B$  和  $B \rightarrow C$  的反应速率常数, 且  $k_2 \gg k_1$ 。反应开始时仅有初始浓度为  $x_0$  的  $A$  存在,  $B$  和  $C$  完全不存在。请回答下述问题:

(1) 时间  $t$  时  $A$  的浓度为  $x$ , 请用  $x_0$ ,  $k_1$ , 和  $t$  来表示  $x$

(2) 反应稳定进行时,  $B$  的浓度时间变化很小可以忽略。请用  $x_0$ ,  $k_1$  和  $t$  表达  $C$  的浓度  $z$ 。

(3)  $300\text{ K}$  反应时,  $A$  的浓度到达  $0.50x_0$  时, 花了  $t_{300\text{K}}$  分钟。 $320\text{ K}$  时到达  $0.5x_0$  时, 用了  $t_{320\text{K}}$  分钟, 请使用  $t_{300\text{K}}$ ,  $t_{320\text{K}}$  以及气体常数  $R$  来表示该反应的活化能 ( $E_a$ )。

7. (10 分) 将  $1.1\text{ g NOBr}$  放入  $-55^\circ\text{C}$  抽真空的  $1\text{ dm}^3$  容器中, 加热容器至  $25^\circ\text{C}$ , 此时容器内均为气态物质, 测得其压力为  $3.24 \times 10^4\text{ Pa}$ , 其中存在着以下的化学平衡:



若将容器内的气体视为理想气体, 求上述反应在  $25^\circ\text{C}$  时的标准吉布斯自由能变化值  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。已知原子的摩尔质量数据如下:

N :  $14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , O :  $16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Br :  $80\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

8. (10 分)  $298\text{ K}$  时, 有一浓度为  $x_B$  的稀水溶液, 测得渗透压为  $1.38 \times 10^6\text{ Pa}$ , 试求:

(1) 该溶液中物质  $B$  的浓度  $x_B$  为多少?

(2) 该溶液的沸点升高值为多少?

(3) 从大量的该溶液中取出  $1\text{ mol}$  水来放到纯水中, 需做功多少?

已知水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.63\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 纯水的正常沸点为  $373\text{ K}$ 。

9. (10 分) 当  $\text{Cl}_2$  第一转动激发态和第一振动激发态的能量均等于  $kT$  时, 转动和振动对配分函数变得很重要, 分别计算此时的温度。已知  $\text{Cl}_2$  的核间距为  $1.988 \times 10^{-10}\text{ m}$ , 摩尔质量为  $35.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Theta_v = 801.3\text{ K}$ ,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$

2010 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案  
(物理化学)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 70 分)

1. A   2. B   3. D   4. D   5. B   6. A   7. C   8. C   9. B   10. D  
11. B   12. A   13. D   14. B   15. A   16. C   17. B   18. A   19. D  
20. D   21. A   22. A   23. A   24. B   25. D   26. B   27. C   28. B  
29. B   30. D   31. B   32. A   33. B   34. C   35. A

二、计算题 (共 80 分)

1. (15 分) [答] 因为绝热自由膨胀, 所以,

$$Q = 0; W = 0; \Delta U = Q + W = 0. \quad (3 \text{ 分})$$

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV = 0$$

将范德华气体方程  $\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$  带入  $\left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]$ , 得

$$\left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV = 0$$

$$5C_{V,m} dT + \frac{25 \times 1.01}{V^2} dV = 0$$

$$5(25.05 + 8.38 \times 10^{-3} T) dT + \frac{25 \times 1.01}{V^2} dV = 0$$

积分上式, 得:

$$0.021T_2^2 + 125.25T_2 - 51440 = 0$$

$$T_2 = 385.75\text{K} \quad (5 \text{ 分})$$

将已知的始态条件和终态条件代入范德华气体方程，得：

$$P_1 = 1411548 \text{ Pa};$$

$$P_2 = 310660 \text{ Pa}.$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1 = 1417.6\text{J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\because dU = TdS - pdV$$

$$\therefore dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = \frac{1}{T} \left( C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \right) + \frac{p}{T} dV$$

$$= \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \frac{nR}{V-nb} dV$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{5 \times (25.05 + 8.38 \times 10^{-3} T)}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{5 \times 8.314}{V - 5 \times 1.5 \times 10^{-6}} dV \\ &= 125.25 \ln \frac{T_2}{T_1} + 0.0419(T_2 - T_1) + 41.75 \ln \frac{V_2 - 7.5 \times 10^{-6}}{V_1 - 7.5 \times 10^{-6}} \quad (5 \text{ 分}) \\ &= 62.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

2. (5 分) [答]  $\pi A = nRT = \frac{W}{M} RT$

所以,  $M = \frac{W}{\pi A} RT = \frac{2 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-5} \times 1} \times 8.314 \times 298 = 9.91 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. (7 分) [答]

电解质的摩尔电导率是相距为 1m 的两平行电极之间放置含有 1mol 某电解质的溶液的电导率，单位为  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2 分)

电解质的摩尔电导率除了与离子的本性(如离子半径、离子水化程度、所带电荷等)以及溶剂性质(如黏度等)有关外，还与温度、溶液浓度有关。摩尔电导率随着浓度的降低反而上升，这是由于离子间相互作用力下降所致；温度升高也会造成电解质的摩尔电导率的上升。(2 分)

设弱酸为 HA 型，c 为初始浓度，则有  $K^\theta = \frac{\frac{c}{c^\theta} \alpha^2}{1 - \alpha}$ ,  $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

可以知道  $K^\theta = \frac{\frac{c}{c^\theta} \left( \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}} = \frac{\frac{c}{c^\theta} \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$ , 也可以写成  $\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{\Lambda_m \frac{c}{c^\theta}}{K^\theta (\Lambda_m^\infty)^2}$

(3 分)

4. (7 分) [答]

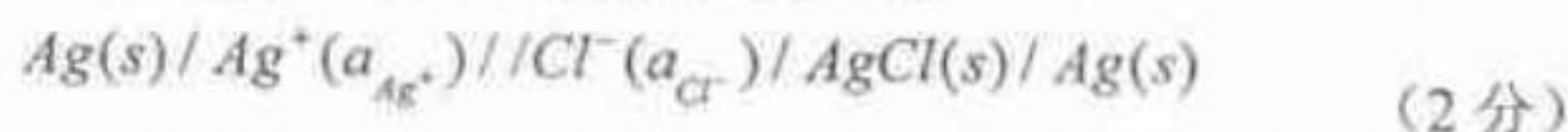
由于该药物的分解百分数与浓度无关, 所以可以推测其为一级反应。对于一级反应, 反应相同程度, 即药物分解 40%, 应有  $k_1 t_1 = k_2 t_2$  (2 分)

因此  $T_1 = 276 \text{ K}$ ,  $T_2 = 298 \text{ K}$  时的  $k_2$  与  $k_1$  之比可用以下方法求解

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{1.30 \times 10^5}{8.314} \left( \frac{1}{276} - \frac{1}{298} \right) = 4.18 \quad (3 \text{ 分})$$

$t_2 = 11.14 \text{ 天} < 2 \text{ 周}$ , 所以搁置 2 周后该药物已经失效。(2 分)

5. (8 分) [答] 设计的电池如下



负极反应:  $\text{Ag}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) + e^-$

正极反应:  $\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

电池净反应:  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) + \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \quad (3 \text{ 分})$

电池的标准电动势  $E^\theta = \varphi_{\text{右}}^\theta - \varphi_{\text{左}}^\theta = (0.2224 - 0.7991) = -0.5767 \text{ V}$

$$\Delta_r G_m^\theta = -zE^\theta F = -RT \ln K_{sp} \text{ 即 } K_{sp} = \exp\left(\frac{zE^\theta F}{RT}\right)$$

$$\text{在 } 298 \text{ K 时, } K_{sp} = \exp\left(\frac{zE^\theta F}{RT}\right) = \exp\left[\frac{1 \times (-0.5767) \times 96500}{8.314 \times 398}\right] = 1.76 \times 10^{-10}$$

(3 分)

6. (8 分) [答] (1) 由于  $A \rightarrow B$  的反应速率与  $A$  的浓度成正比, 所以

$A \rightarrow B$  的反应为一级反应, 即  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

$$\text{由 } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_0}{x_0 - x} \Rightarrow x = x_0(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3 \text{ 分})$$

(2) 同理可得  $B \rightarrow C$  也是一级反应, 所以  $\frac{dc}{dt} = k_2[B]$

根据  $k_2 \gg k_1$  可知该反应中第二步为决速步骤, 同理得  $c = x_0(1 - e^{-k_1 t})$

(2 分)

(3) 300K 时半衰期为  $t_{300K}$ , 可得  $k_{300K} = \ln 2 / t_{300K}$   
同理可得  $k_{320K} = \ln 2 / t_{320K}$

$$\text{所以 } k = Ae^{-E_a/RT} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{-E_a/RT_1}}{Ae^{-E_a/RT_2}} = \exp\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)$$

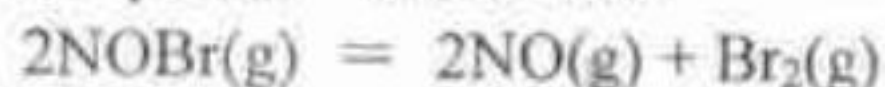
$$\Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_{300K}}{k_{320K}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{t_{320K}}{t_{300K}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{320} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = R \frac{1}{\frac{1}{320} - \frac{1}{300}} \ln \frac{t_{320K}}{t_{300K}} = -4800R \ln \frac{t_{320K}}{t_{300K}} \quad (3 \text{ 分})$$

7. (10 分) [答] 始态 (1) 及平衡 (2) 时的物质的量分别为:

$$n_1 = 1.1 \text{ g} / [(14+16+18) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}] = 0.010 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$n_2 = pV/RT = 0.013 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$



$$\begin{array}{ccccccc} 0.010-2x & & 2x & & x & & n_{\text{总}} = n_2 = (0.010+x) \text{ mol} \end{array} \quad (3 \text{ 分})$$

$$K_p^\ominus = [(3/13)p\{(6/13)p\}^2] / [(4/13)p]p^\ominus = 0.166 \quad (4 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = 4450 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

8. (10 分) [答] (1)  $-\ln x_A = V_{A,m} \pi / RT \approx V_m(\text{H}_2\text{O}) \pi / RT = 0.01006$

$$x_A = 0.99 \quad x_B = 0.01 \quad (4 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} (2) -\ln x_A &= (\Delta_{\text{vap}} H_m / R) (1/T_b^* - 1/T_b) \\ &\approx (\Delta_{\text{vap}} H_m / R) \times [\Delta T_b / (T_b^*)^2] \end{aligned}$$

$$\text{解得 } \Delta T_b = 0.286 \text{ K} \quad (4 \text{ 分})$$

(3)  $\text{H}_2\text{O} (x(\text{H}_2\text{O}) = 0.99) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{纯水})$

$$\Delta \mu = -V_m(\text{H}_2\text{O}) \pi \approx -V_m(\text{H}_2\text{O}) \pi = -24.907 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_f = -\Delta \mu = 24.907 \text{ mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

9. (10 分) [答] 转动能级公式  $\varepsilon_r = J(J+1) \times (h^2/8\pi^2 I)$  (2 分)

对第一转动激发态  $\varepsilon_r = 2 \times h^2/8\pi^2 I = kT$ ,  $I = \mu r_e^2$

$T = 2h^2/[8\pi^2 \mu (r_e)^2 k] = 0.7 \text{ K}$  (3 分)

振动能级公式  $\varepsilon_v = (v + 1/2)h\nu$  (2 分)

对第一振动激发态  $\varepsilon_v = (3/2) \times h\nu = kT$

$T = (3/2) \Theta_v = 1202 \text{ K}$  (3 分)



www.docin.com