

中科院物理化学历年真题

目录

年份	试题 A	答案 A	试题 B	答案 B
1995	有	有		
1996	有	有		
1997	有	有		
1998	有	有		
1999	有	有		
2000	有	有		
2001	有	有		
2002	有	有		
2003	有	有		
2004	有	有	有	有
2005	有	有	有	有
2006	有	有	有	有
2007	有	有		
2008	有	有		
2009	有	有		
2010	有	有		

千里之行，始于足下

——胡春照

中国科学院

一九九五年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学

一. 问答题: (10 分)

1. 自然界能否存在温度降低而熵增加的变化?
2. 固溶体即是固体溶液。固溶体有没有晶相结构?
3. 将单组分体系相变的克莱贝龙方程演化为克一克方程的三个条件是什么?
4. 在一绝热钢筒中进行如下反应: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。该反应自发进行, 问此变化中下述各量哪些为零, 哪些大于零, 哪些小于零? Q , W , ΔH , ΔS , ΔU , ΔF 。
5. 在稀亚砷酸溶液中通入过量的 H_2S 制备硫化砷溶液。写出胶团结构式, 注明紧密层、扩散层、胶核、胶粒、胶团。

二. 选择题: (10 分)

1. 氯化铝溶液在水中有部分水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 问该体系的独立组分数是多少? 【 】
(A) $C=1$ (B) $C=2$ (C) $C=3$ (D) $C=4$
2. 氢和氧的反应发展为爆炸是因为: 【 】
(A) 大量的引发剂引发 (B) 直链传递的速度增加
(C) 自由基被消除 (C) 生成双自由基形成支链
3. 已知某复杂反应的历程为 $2\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}, \text{A} + \text{C} \xrightarrow{k_2} \text{D}$
则A的浓度随时间的变化率为: 【 】
(A) $k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}] + k_2[\text{A}][\text{C}]$
(B) $-k_1[\text{A}] + k_{-1}[\text{B}] - k_2[\text{A}]^2$
(C) $-2k_1[\text{A}]^2 - 2k_{-1}[\text{B}] - k_2[\text{A}][\text{C}]$
(D) $k_1[\text{A}]^2 - k_{-1}[\text{B}] + k_2[\text{A}][\text{C}]$
4. 电池反应中, 当各反应物及产物达到平衡时, 电池的电动势为: 【 】

试题名称: 物理化学

(A) 等于零 (B) E° (C) $(RT/2F) \ln K_a$ (D) 不一定

5. 以石墨为阳极, 电解 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl 溶液, 在阳极上首先析出: 【 】

(A) $\text{Cl}_2(\text{g})$ (B) $\text{O}_2(\text{g})$ (C) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (D) 无气体析出

三. 对于1摩尔理想气体, 试证明 $(\partial F / \partial T)_p = -S - R$
(8 分)

四. 已知反应 $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 在 p° 和 1823 K 达到平衡时, CO_2 的离解度为 0.4% , 求 $\Delta_r G^\circ_{1823\text{K}}$
(注: 气体均可视为理想气体) (8 分)

五. I_2 分子的振动能级间隔为 $0.43 \times 10^{-20} \text{ J}$, 计算在 25°C 时某一能级其较低一能级上分子数之比. (已知: 振动能级是非简并的; 玻兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) (8 分)

六. A—B二元相图如下图所示. 写出相区1~10的相组成; 并说明温度线 $T_1 \sim T_6$ 各由几相组成?
(1: 液相; α, β, γ : 固溶体) (8 分)

- 七. 试证明: 在恒 T 、 P 下, 摩尔数分别为 n_A 和 n_B 的两种理想气体 A 和 B 的混合自由能 ΔG_{mix} 和混合熵 ΔS_{mix} 分别为:
- $$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$
- $$\Delta S_{mix} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$$
- (8 分)

- 八. 25℃ 时, KCl 和 NaNO₃ 溶液的极限摩尔电导率及离子的极限迁移数如下:

	λ_m^∞ (S·m ² ·mol ⁻¹)	t_+^∞
KCl	1.4985×10^{-2}	0.4906
NaNO ₃	1.2159×10^{-2}	0.4124

计算:

- ① NaCl 溶液的极限摩尔电导率 λ_m^∞ (NaCl).
- ② NaCl 溶液中 Na⁺ 离子的极限迁移数 t_+^∞ (Na⁺) 和极限淌度 U^∞ (Na⁺).

(8 分)

- 九. 电池 $\text{Ag}(s) | \text{AgCl}(s) | \text{KCl}(aq) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg}(l)$

在 p° , 298K 时电动势 $E = 0.0456$ V,

$(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4}$ V·K⁻¹.

写出该电池反应, 并求出 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ 及可逆放电热效应 Q_r .

(8 分)

- 十. 373 K 时, 水的饱和蒸汽压为 101.3 kPa, 表面张力 $\gamma = 0.0580$ N·m⁻¹. 若该条件下水中有一个含有 50 个气态水分子的蒸汽泡, 试求气泡内水的饱和蒸汽压.

(373 K 时, 水的密度 $\rho = 0.950 \times 10^3$ kg·m⁻³)

(8 分)

十一. 丁二烯的二聚反应 $2C_4H_6(g) \rightarrow C_8H_{12}(g)$

在 440-660K 温度范围内的速率常数为

$$k = 9.2 \times 10^8 \exp(-99.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

已知: 玻兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

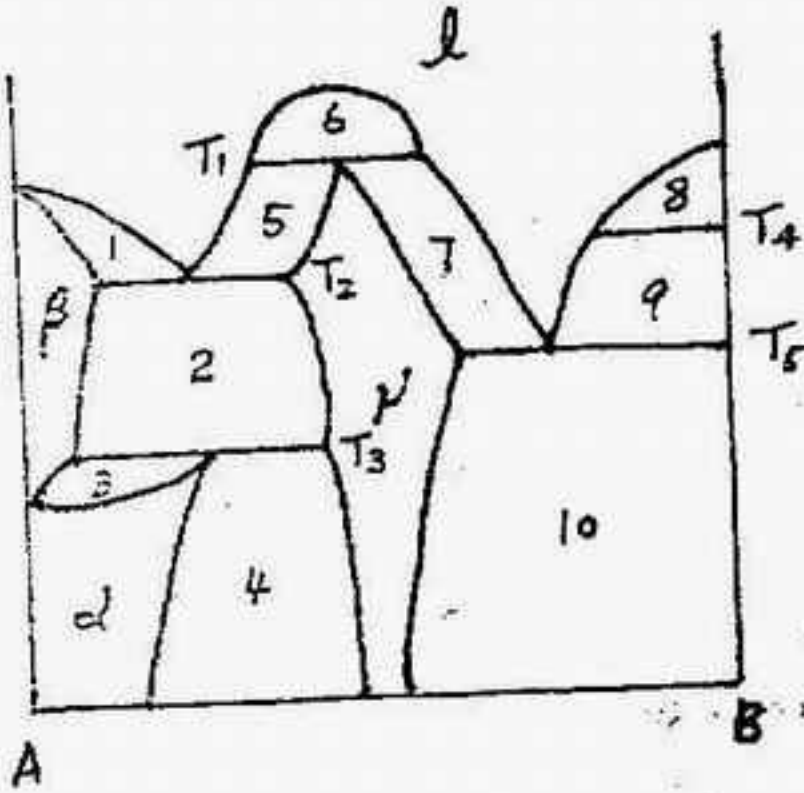
普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

请计算该反应在 600K 的活化焓 $\Delta^\ddagger H_m^\circ$ ($^\circ\text{C}$) (8 分)

十二. 用 T-跳跃法研究反应 $H_2O = H^+ + OH^-$ 得 25 $^\circ\text{C}$ 时的弛豫时间

$\tau = 40 \text{ ns}$. 已知 $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$, 计算

此反应的正、逆反应的速率常数 k_1 和 k_2 . (8 分)



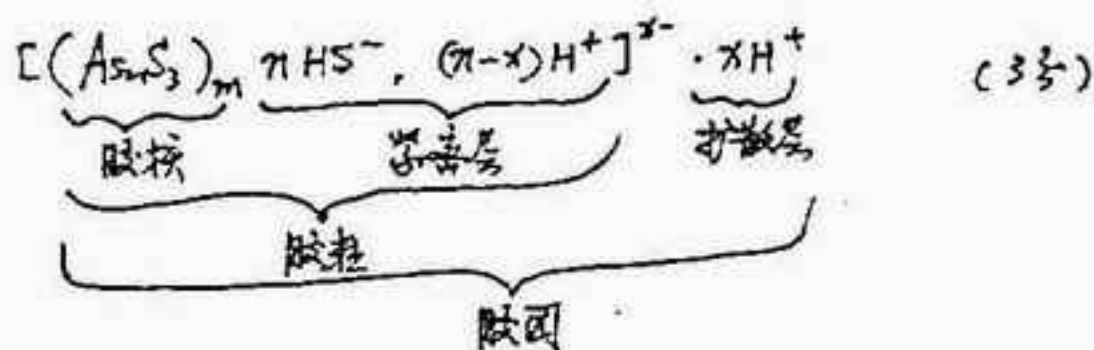
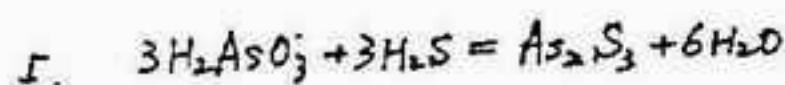
中国科技大学

一九九五年硕士生入学考试试题答案

- 一. 1. 能溶解 (1分) 2. 有烃有, 有些没有 (1分)

3. ①有一相为气相 ②气相符合理想气体方程 ③是哈凝结相特征 (2分)

4. $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H>0, \Delta S>0, \Delta F<0$. (3分)



二. (C) (D) (C) (A) (A) ($\frac{1}{2} \times 2分$)

三. $dF = -SdT - pdV$ (3分) $\therefore (\frac{\partial F}{\partial T})_p = -S - T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$ (3分)

代入理想气体方程, 设 $(\frac{\partial F}{\partial T})_p = -S - p(\frac{\partial (\frac{RT}{p})}{\partial T})_p = -S - R$ (2分)

四. 平衡时

	CO_2	CO	O_2
%	99.6	0.4	0.2

$$p_{CO_2} = \frac{99.6}{0.4+0.2+99.6} = 0.994 \text{ pa} \quad p_{CO} = 0.00399 \text{ pa}$$

试题名称: 物理化学卷

$$p_{O_2} = 0.001996 \text{ Pa} \quad (2\frac{1}{2})$$

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}} = \frac{0.00399 \times 0.001996^{1/2}}{0.994} = 1.7934 \times 10^{-4} \quad (3\frac{1}{2})$$

$$\Delta_r G_{1823}^\circ = -RT \ln K_p = -8.314 \times 1823 \times 2.303 \lg 1.79 \times 10^{-4} \\ = 130,766 \text{ J} \quad (3\frac{1}{2})$$

$$5. \frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = e^{-\frac{0.43 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298}} = 0.352 \quad (2\frac{1}{2})$$

六. 相区: 1. $\beta + l$, 2. $\beta + v$, 3. $\beta + a$, 4. $a + v$,

5. $l + v$, 6. $l_1 + l_2$, 7. $v + l$, 8. $l + B$,

9. $l + B$, 10. $v + B$. (共 4 $\frac{1}{2}$)

T_1 : 3相, T_2 : 3相, T_3 : 3相, T_4 : 3相.

T_5 : 3相. (共 4 $\frac{1}{2}$)

七. 混合熵

$$G_A = n_A G_{Am} = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln p), G_B = n_B (\mu_B^\circ + RT \ln p) \therefore G_{\text{mix}} = G_A + G_B$$

混合熵

$$G_{\text{mix}} = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln p_B) \\ = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln p + RT \ln X_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln p + RT \ln X_B)$$

$$\therefore \Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{mix}} - G_{\text{ideal}} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B \quad (4\frac{1}{2})$$

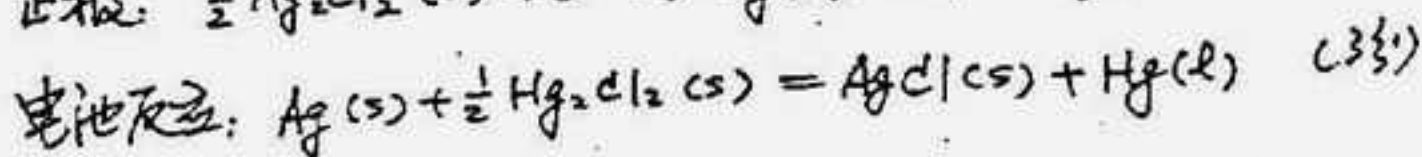
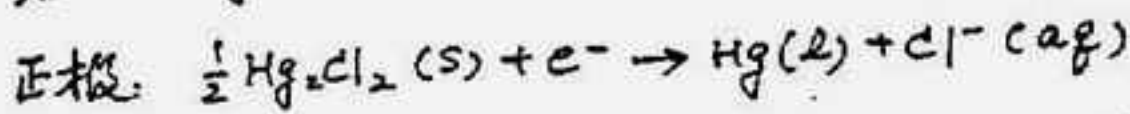
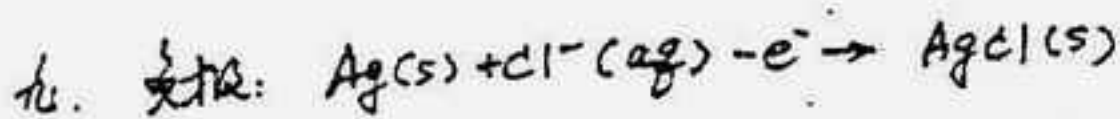
第 1 版共 2 版

$$\Delta S_{mix} = - \left[\frac{\partial(\Delta G_{mix})}{\partial T} \right]_p = -R (\pi_A \ln x_A + \pi_B \ln x_B) \quad (4 \frac{1}{2})$$

$$\begin{aligned} 1. \text{ 求 } \lambda_m^\infty(\text{NaCl}) &= \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) \\ &= t_{\text{Na}^+}^\infty \lambda_m^\infty(\text{NaNO}_3) + t_{\text{Cl}^-}^\infty \lambda_m^\infty(\text{KCl}) \\ &= 0.4124 \times 1.2159 \times 10^{-2} + (1 - 0.4124) \\ &\quad \times 1.4985 \times 10^{-2} = 1.2648 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

$$(2) t_{\text{Na}^+}^\infty = \frac{\lambda_m^\infty(\text{Na}^+)}{\lambda_m^\infty(\text{NaCl})} = \frac{0.4124 \times 1.2159 \times 10^{-2}}{1.2648 \times 10^{-2}} = 0.3968 \quad (2 \frac{1}{2})$$

$$U_{\text{Na}^+}^\infty = \frac{\lambda_m^\infty(\text{Na}^+)}{F} = \frac{0.4124 \times 1.2159 \times 10^{-2}}{96485} = 5.197 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \quad (2 \frac{1}{2})$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -96485 \times (0.0455 - 298 \times 3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 5333 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 96485 \times 3.38 \times 10^{-4} = 32.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \frac{1}{2})$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m^\ominus = 9723 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \frac{1}{2})$$

试题名称: C

$$+ \quad pV = nRT, \quad V = \frac{nRT}{p} = \frac{50 \times 8.314 \times 373}{6.022 \times 10^{23} \times 101325} = 2.54 \times 10^{-24} \text{ m}^3 \quad (2\frac{1}{2})$$

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = V, \quad r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \times 2.54 \times 10^{-24}}{4 \times 3.1416}} = 8.465 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (1\frac{1}{2})$$

$$\text{开尔文公式} \quad RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

$$8.314 \times 373 \ln \frac{p}{101325} = \frac{2 \times 0.0580 \times 18 \times 10^{-3}}{0.950 \times 10^3 \times (-8.465 \times 10^{-9})}$$

$$\text{得 } p = 93.16 \text{ kPa} \quad (5\frac{1}{2})$$

$$+- \quad k = \frac{k_B T}{h} e^{\pi} (c^\ominus)^{1-\pi} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus)}{R}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2\frac{1}{2})$$

$$\text{对于理想气体二级反应} \quad E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + 2RT \quad (2\frac{1}{2})$$

与阿伦尼乌斯经验式比较, 得

$$k = e^{\pi} \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-\pi} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus)}{R}\right) \quad (2\frac{1}{2})$$

将 $\pi=2$ 及已知数据代入, 得

$$\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus) = -134.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2\frac{1}{2})$$

$$+- \quad K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$= \frac{10^{-14}}{55.5} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2\frac{1}{2})$$

$$x_e = \sqrt{K_w} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2\frac{1}{2})$$

$$\alpha = \frac{1}{k_1 + 2k_2 x_e} = \frac{1}{k_2 K_c + 2k_2 x_e} = \frac{1}{1.8 \times 10^{-16} k_2 + 2k_2 \times 10^{-7}}$$

$$\text{得 } k_2 = 1.25 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4\frac{1}{2})$$

$$k_1 = k_2 K_c = 2.25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

答

第 2 版共 2 版

中国科学院

一九九六年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称:物理化学

一、选择题(每小题 2 分,共 13 小题,总分 26 分)

1. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力,则其终态的温度、体积和体系的焓变必定是 ()

- (A) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$
(B) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$
(C) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$
(D) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$

2. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧

$\text{C}_6\text{H}_6(l) + 15/2 \text{O}_2(g) = 6\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$ 则 ()

- (A) $\Delta U = 0, \Delta H < 0, Q = 0$ (B) $\Delta U = 0, \Delta H > 0, W = 0$
(C) $Q = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$ (D) $Q = 0, \Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0$

3. (1) NaOH 溶解于水, (2) 水溶液中, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3(g) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

(3) HCl 气体溶于水, 生成盐酸 (4) $2\text{KClO}_3(s) \rightarrow 2\text{KCl}(s) + 3\text{O}_2(g)$

(5) $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$, 上述各体系在等温等压过程中熵值减少的是 ()

- (A) (2), (3) (B) (1), (4) (C) (4), (5) (D) (1), (2)

4. 能斯特(H. W. Nernst)在研究极低温下的凝聚物系的反应后指出(假定)当温度趋于 0K 时(压力不变) ()

- (A) $dG/dT = 0$ (B) $dH/dT = 0$
(C) $dS/dT = 0$ (D) $d(\Delta G)/dT = d(\Delta H)/dT = 0$

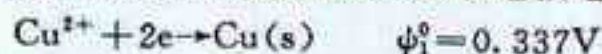
5. 自然界中, 有的高大树木可长到 100 米以上。能够提供养料及水分到树冠的主要动力是什么? ()

- (A) 因外界大气压引起的树干内导管的空吸作用
(B) 树干中微导管的毛细作用
(C) 树内体液含盐浓度高, 渗透压大
(D) 养料和水分自雨水直接落到树冠上

6. 对于同一电解质的水溶液, 当其浓度逐渐增加时, 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

7. 已知下列两个电极反应的标准电极电位为:



由此可算得: $\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的 ϕ° 值为 ()

- (A) 0.184V
- (B) 0.352V
- (C) -0.184V
- (D) 0.153V

8. 在 298K 时, 浓度为 0.1mol/kg 和 0.01mol/kg HCl 溶液的液接电势为 $E_j(1)$, 浓度为 0.1mol/kg 和 0.01mol/kg KCl 溶液的液接电势为 $E_j(2)$, 则有 ()

- (A) $E_j(1) = E_j(2)$
- (B) $E_j(1) > E_j(2)$
- (C) $E_j(1) < E_j(2)$
- (D) $E_j(1) < < E_j(2)$

9. 在 $T = 300\text{K}$ 时, 如果分子 A 和 B 要经过每一千万次碰撞才能发生一次反应, 这个反应的临界能是 ()

- (A) 170 kJ/mol
- (B) 10.5 kJ/mol
- (C) 40.2 kJ/mol
- (D) -15.7 kJ/mol

10. 某双分子反应的速率常数为 k , 根据阿伦尼乌斯公式: $k = A \exp(-E_a/RT)$, 若指前因子 A 的实验值很小, 则说明: ()

- (A) 表现活化能很大
- (B) 活化熵为绝对值较大的负值
- (C) 活化熵为较大的正值
- (D) 活化焓为绝对值较大的负值

11. 同一液体, 其弯曲液面的蒸气压 P_1 , 水平液面的蒸气压 P_2 在相同温度和外压下: ()

- (A) $P_1 > P_2$
- (B) $P_1 < P_2$
- (C) $P_1 = P_2$
- (D) $P_1 > P_2$ 或 $P_1 < P_2$

12. 兰缪尔(I. Langmuir)吸附等温式所基于的一个假定是 ()

- (A) 吸附热是个常数
- (B) 平整的固体表面
- (C) 理想气体行为
- (D) 吸附和脱附的活化能均为零

13. 将 0.012dm^3 , 0.02mol/dm^3 的 KCl 溶液和 100dm^3 0.005mol/dm^3 的 AgNO_3 溶液混合, 制备溶胶, 其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是: ()

- (A) 向正极移动
- (B) 向负极移动
- (C) 不作定向移动
- (D) 静止不动

二、计算题:

1. (8分) 计算 1 mol 苯的过冷液体在 -5°C 、 P° 时凝固过程的 ΔS 和 ΔG , 已知苯的熔点为 5.5°C , -5°C 时固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 $0.0225 \times P^\circ$ (17.1mmHg) 和 $0.0260526 \times P^\circ$ (19.8mmHg), -5°C 、 P° 时苯的摩尔熔化热为 $\Delta_{\text{m}}H_m^\circ(268\text{K}) = -9860\text{J/mol}$, 液体苯和固体苯的摩尔体积分别为 $V_m(l)$ 、 $V_m(s)$, 且在 -5°C 附近有:

$$V_m(l) \approx V_m(s) \approx 8.9 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

2. (12分) 已知 A, B 两组分体系的相图(T-X)图, 如图 1。

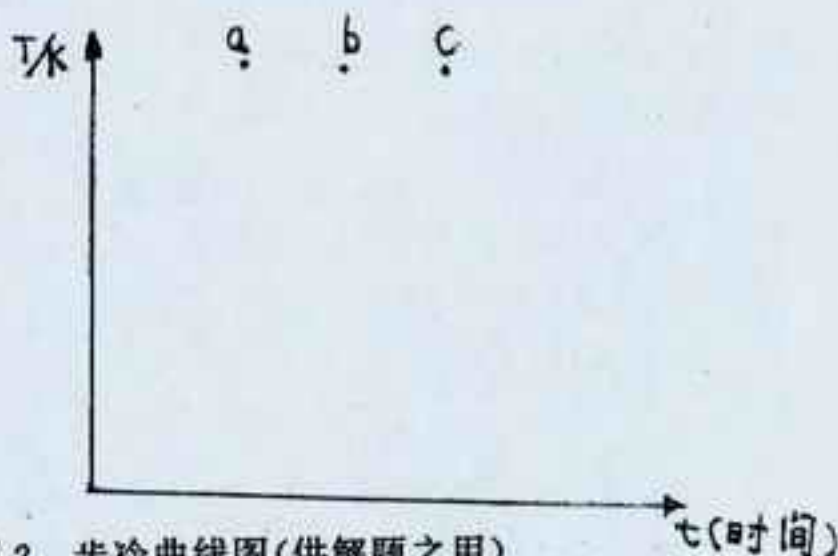
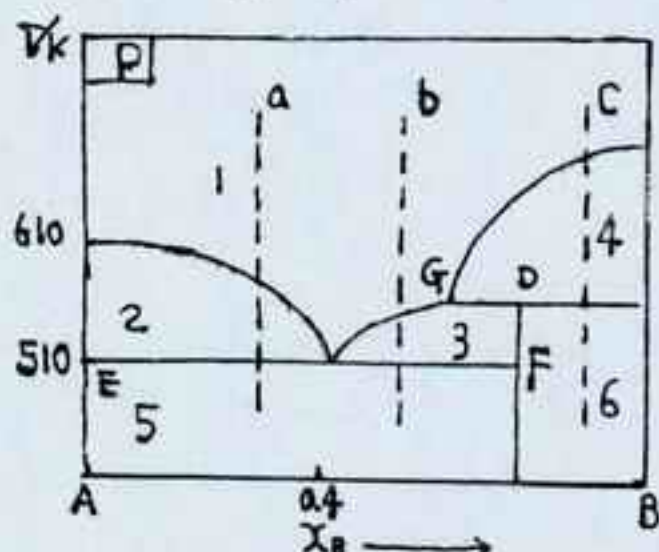


图 1 A, B 二组分体系的相图 图 2 步冷曲线图(供解题之用)

(1) 标出各区的相态, 水平线 EF、GH 及垂线 CD 上的体系的自由度是多少?

(2) 画出从 a, b, c 点冷却的步冷曲线(在图 2 上作步冷曲线)

(3) 已知纯 A 的熔化熵 $\Delta_{\text{fus}} S_m = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其固体热容较液体热容小 $5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低共熔温度时溶液组成为 $X_A = 0.6$, 把 A 作为非理想溶液中的溶剂时, 求低共熔点时熔化物中 A 的活度系数 γ_A 。

3. (10分) 氮、氢、氨物质的量之比为 $n_{\text{N}_2} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{NH}_3} = 1 : 3 : 0$ 的混合气体, 实验测得在 723 K , $6.080 \times 10^4 \text{ kPa}$ 下化学平衡的含有 NH_3 气 0.536 (物质的量分数), 由路易斯—兰道尔规则 $f_B = f_{\text{RN}}^1 = (P_B \gamma_B^1) X_B$, 并查牛顿图得到在该温度、压力下各物质的逸度系数 γ_B^1 分别为:

$$\gamma_{\text{N}_2}^1 = 1.38, \quad \gamma_{\text{H}_2}^1 = 1.29, \quad \gamma_{\text{NH}_3}^1 = 0.88$$

计算 723 K 时反应 $1/2 \text{ N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{ H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ 的 K_f° 和 $\Delta_r G_m^\circ$ 。

4. (10分) 气体 CO 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.77 \text{ K}$, 当 $T = 240 \text{ K}$ 时, CO 最可能出现在 J 等于多少的量子态上? (J 为转动量子数, 取整数, 转动简并度为 $2J+1$)。

5. (10分) 298 K , P° 压力时, 以 Pt 为阴极, C(石墨)为阳极, 电解含 CdCl_2 (0.01 mol/kg) 和 CuCl_2 (0.02 mol/kg) 的水溶液, 若电解过程中超电势可忽略不计, 试问:

(a) 何种金属先在阴极上析出?

(b) 第二种金属析出时, 至少须加多少电压?

(c) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度是多少?

(d) 事实上, $\text{O}_2(\text{g})$ 在石墨上是有超电势的, 若设超电势为 0.6 V , 则阳极上首先应发生什么反应?

(设活度系数均为 1, 已知 $\phi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0.402 \text{ V}$, $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.337 \text{ V}$,

$$\phi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1.36 \text{ V}, \quad \phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1.229 \text{ V})$$

6. (8分) 水平的桌面上叠放两块边长均为 1.0 m 的正方形玻璃板, 两板之间有一厚度为 0.01 mm 的水层, 已知水的表面张力为 $0.07288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 请计算需用多大的均匀垂直

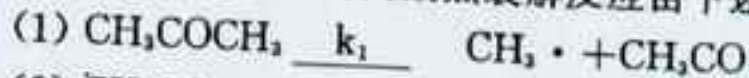
拉力才能将两块玻璃板分开。

7. (6分) 有一可通过 Na^+ 和 Cl^- , 但不能通过 $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$ 的膜, 开始时, 膜的右边 Na^+ 、 Cl^- 的离子浓度均为 0.002mol/kg , 左边 Na^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$ 的离子浓度均为 0.001mol/kg , 试求:

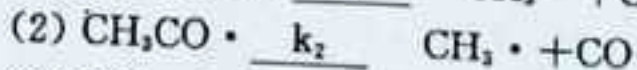
(1) 膜平衡时, 两边 Na^+ 、 Cl^- 的浓度;

(2) 330K 时, 由于 Na^+ 的作用, 左右两边的电势。

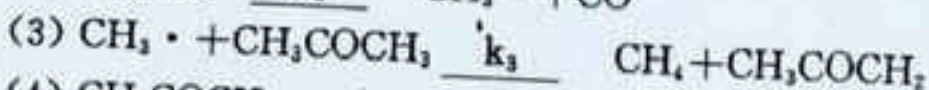
8. (10分) 设 1000K 时丙酮热裂解反应由下述步骤进行:



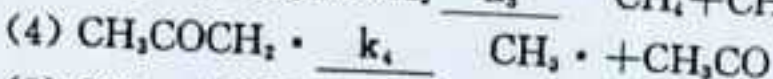
$$E_1 = 351.5 \text{ kJ/mol}$$



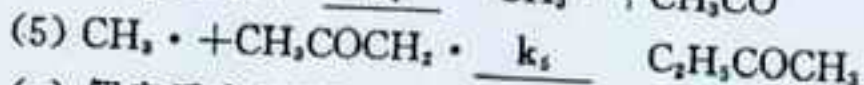
$$E_2 = 41.8 \text{ kJ/mol}$$



$$E_3 = 62.8 \text{ kJ/mol}$$



$$E_4 = 200.8 \text{ kJ/mol}$$



$$E_5 = 20.9 \text{ kJ/mol}$$

(a) 假定反应(1)为二级反应, 其余步骤均为基元反应, 试推算丙酮分解的反应级数及总反应表现活化能;

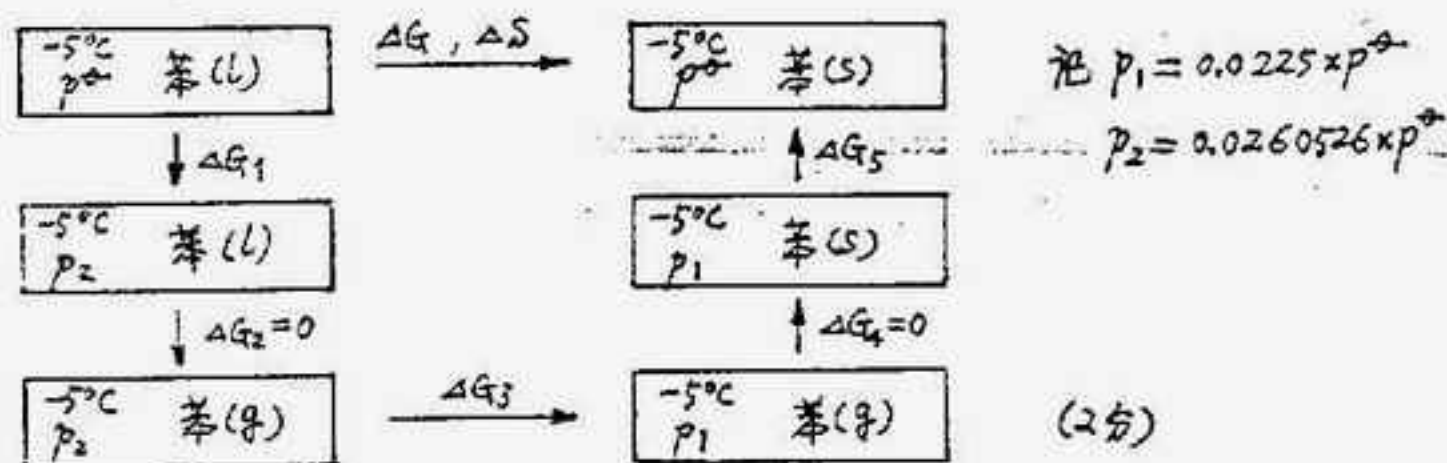
(b) 写出反应主要产物及少量次要产物的分子式, 并说明理由。

一. 选择题

[1] (B), [2] (B), [3] (A), [4] (D), [5] (C), [6] (A)
[7] (D), [8] (B), [9] (C), [10] (B), [11] (D), [12] (A)
[13] (B).

二. 计算题

[1] 解: 将此过程设计成下面可逆过程:



$$\Delta G_1 = \int_{p^{\ominus}}^{p_2} V_m(l) dp = V_m(l) (p_2 - 1) p^{\ominus} \quad (1分)$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_2}^{p_1} V_m(g) dp = \int_{p_2}^{p_1} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \dots$$

$$= 8.314 \times 268.15 \ln \frac{0.0225 \times p^{\ominus}}{0.0260526 \times p^{\ominus}} = -326.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1分)$$

$$\Delta G_5 = \int_{p_1}^{p^{\ominus}} V_m(s) dp = V_m(s) (1 - p_1) p^{\ominus} \quad (1分)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = V_m(l) (p_2 - 1) p^{\ominus} + 0 - 326.84 + 0 + \\ &\quad + V_m(s) (1 - p_1) p^{\ominus} = -326.84 + 8.9 \times 10^{-5} \times 0.00355 \times 101325 = \\ &= -326.84 + 0.032 = -326.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1分) \end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^+(268\text{K}) - \Delta G}{T} = \frac{-9860 - (-326.81)}{268.15} = -35.55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2分)

[2] 解:

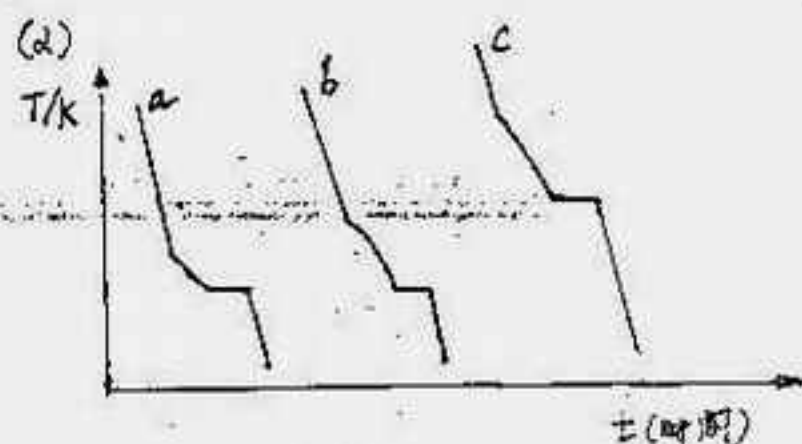
(1)

相区	1	2	3	4	5	6
相态	L (纯物质)	L + S _A	L + S _C (C 不被氧化)	L + S _B	S _A + S _C	S _C + S _B

(3分)

EF、GH线上 $f^* = C + 1 - P = 2 + 1 - 3 = 0$ (1分)

CD线上 $f^* = C + 1 - P = 1 + 1 - 1 = 1$ (1分)



(3分)

(3) 在低共熔温度时, 物质A在液相中的化学势等于固相中的化学势

$$\mu_A^s(T, p) = \mu_A^l(T, p, a_A) \quad (1分)$$

$$d\mu_A^s = d\mu_A^l, \quad (\mu = \mu^*(T, p) + RT \ln a)$$

恒温下: $-S_m(A, s) dT = -S_{A,m}(l) dT + RT d \ln a_A \quad (1)$

$$S_{A,m}(l) - S_m(A, s) \approx \Delta_{\text{fus}} S_m = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T} \quad (2) \quad (1分)$$

(2) 式代入(1)式得 $\frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^2} = d \ln a_A \quad (3)$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m(T) = \Delta_{\text{fus}} H_m(T_f^*) + \int_{T_f^*}^T \Delta C_p dT = 610 \times 30 + 5(T - 610) = 15250 + 5T$$

(4) (1分)

(4) 式代入(3)式, 积分得

$$\int_{\ln 1}^{\ln a_A} d \ln a_A = \int_{610}^{510} \frac{15250 + 5T}{RT^2} dT$$

$$\ln a_A = -0.6973, \quad a_A = 0.4979, \quad Y_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.4979}{0.6} = 0.83 \quad (1分)$$

[3] 解: $x_{N_2} = \frac{1-0.536}{1+3} = 0.116 \quad (1分)$

$$x_{H_2} = 3 x_{N_2} = 0.116 \times 3 = 0.348 \quad (1分)$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}}{x_{N_2}^{1/2} x_{H_2}^{3/2}} = \frac{0.536}{0.116^{1/2} \times 0.348^{3/2}} = 7.666 \quad (1分)$$

$$K_f^\ominus = \frac{f_{NH_3}/p^\ominus}{(f_{N_2}/p^\ominus)^{1/2} (f_{H_2}/p^\ominus)^{3/2}} = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{1/2} f_{H_2}^{3/2}} \cdot p^\ominus = \quad (1分)$$

$$= \frac{p_{NH_3} y_{NH_3} x_{NH_3}}{(p_{N_2} y_{N_2} x_{N_2})^{1/2} (p_{H_2} y_{H_2} x_{H_2})^{3/2}} \cdot p^\ominus = \quad (1分)$$

$$= K_p \cdot K_x \frac{p^\ominus}{p_{总}} = \quad (1分)$$

$$= \frac{0.88}{1.38^{1/2} \times 1.29^{3/2}} \times 7.666 \times \frac{101.325}{6.080 \times 10^4} = 6.532 \times 10^{-3} \quad (1分)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus = -8.314 \times 723 \ln (6.532 \times 10^{-3}) = 30.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3分)$$

[4] 解: 根据玻兹曼分布

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q^r} = N \frac{(2J+1) e^{-J(J+1)\theta^r/T}}{q^r} \quad (4分)$$

当 $\frac{dN_i}{dJ} = 0$ 时, 求得 J 值, 即为 CO 最可能出现的 J 值.

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dJ} &= \frac{N}{q^r} [2e^{-J(J+1)\Theta^r/T} - (2J+1)^2 e^{-J(J+1)\Theta^r/T} \cdot \frac{\Theta^r}{T}] = \\ &= \frac{N}{q^r} e^{-J(J+1)\Theta^r/T} [2 - (2J+1)^2 \cdot \frac{\Theta^r}{T}] = 0\end{aligned}\quad (4分)$$

$$2 - (2J+1)^2 \frac{\Theta^r}{T} = 0 \quad (1分)$$

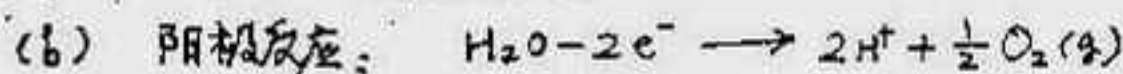
$$J = \left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta^r}} - 1 \right) / 2 = \left(\sqrt{\frac{2 \times 240}{2.77}} - 1 \right) / 2 = 6.08 \approx 6 \quad (1分)$$

[5] 解: (a) $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.4612 \quad \text{V}$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.2868 \quad \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.413 \quad \text{V}$$

\therefore 阴极上首先是 Cu^{2+} 还原成 Cu(s) (2分)



铜析出后, $[\text{H}^+] = 2 \times 0.02 = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (1分)

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = 1.1463 \text{ V} \quad (1分)$$

$$\therefore E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 1.6075 \approx 1.608 \text{ V} \quad (1分)$$

$$(c) \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] \quad (1分)$$

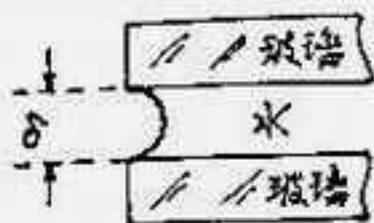
$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.036 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1分)$$

$$\begin{aligned}(d) \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= (\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}})_{\text{可逆}} + \eta(\text{O}_2) = \\ &= (1.229 - 0.4141) + 2.6 = 1.415 \text{ V}\end{aligned} \quad (1分)$$

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.432 \text{ V} \quad (1分)$$

$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} < \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$, 先发生 H_2O 氧化反应 (1分)

[6] 解: 设亲水性的玻璃与水间的接触角为 0° , 如图。 (1分)



水膜的侧面可近似为半圆柱面, 曲率半径 $R = -\frac{\delta}{2}, \infty$, (2分)

$$\text{附加压力 } p_s = \gamma_{\text{水}} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) = -\frac{2\gamma_{\text{水}}}{\delta} \quad (2分)$$

$$\text{总的吸力: } F = |p_s| A = \frac{2\gamma_{\text{水}}}{r} \times 1 = \quad (2分)$$

$$= \frac{2 \times 0.0728}{10^{-5}} = 14576 \text{ N} \approx 1.49 \text{ (吨重)} \quad (1分)$$

[7] 解: (1) 膜平衡条件 $[Na^+]_{\text{左}} [Cl^-]_{\text{左}} = [Na^+]_{\text{右}} [Cl^-]_{\text{右}}$ (1分)

设自右向左 Cl^- 的扩散浓度为 x , 则

$$(0.001+x)x = (0.002-x)^2 \quad (1分)$$

$$\text{解得 } x = 0.0008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\therefore [Na^+]_{\text{左}} = 0.0018 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, [Cl^-]_{\text{左}} = 0.0008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1分)$$

$$[Na^+]_{\text{右}} = [Cl^-]_{\text{右}} = 0.0012 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1分)$$

$$(2) E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na^+]_{\text{左}}}{[Na^+]_{\text{右}}} = -0.01153 \text{ V} \approx -0.012 \text{ V} \quad (2分)$$

[8] 解: (a) 稳态近似

$$\begin{cases} \frac{d[CH_3\cdot]}{dt} = k_1 [CH_3COCH_3]^2 + k_2 [CH_3CO\cdot] - k_3 [CH_3\cdot] [CH_3COCH_3] + k_4 [CH_3COCH_2\cdot] - k_5 [CH_3\cdot] [CH_3COCH_2\cdot] = 0 \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_1 [CH_3COCH_3]^2 - k_2 [CH_3CO\cdot] = 0 \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} \frac{d[CH_3COCH_2\cdot]}{dt} = k_3 [CH_3\cdot] [CH_3COCH_3] - k_4 [CH_3COCH_2\cdot] - k_5 [CH_3\cdot] [CH_3COCH_2\cdot] = 0 \end{cases} \quad (3)$$

(1)+(2) 并将(2)代入得

$$[CH_3COCH_2\cdot] = k_1 [CH_3COCH_3] / k_5 [CH_3\cdot] \quad (4)$$

试题名称: 物理化学

(4) 代入(3) 得二次方程

$$k_3 k_5 [CH_3\cdot]^2 - k_1 k_5 [CH_3COCH_3] [CH_3\cdot] - k_1 k_4 [CH_3COCH_3] = 0$$

$$\text{解得 } [CH_3\cdot] = \frac{k_1 [CH_3COCH_3]}{2 k_3} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 k_1 k_4}{k_1 k_5 [CH_3COCH_3]}} \right)$$

由活化能数据估算:

$$\frac{k_3 k_4}{k_1 k_5} \sim \exp\left(-\frac{E_3 + E_4 - E_1 - E_5}{RT}\right) \sim 10^5$$

显然体系中 $[CH_3COCH_3] \ll 10^5$, 即根号内第二项值 $\gg 1$

$$\therefore [CH_3\cdot] \approx \frac{k_1 [CH_3COCH_3]}{2 k_3} \left(\frac{4 k_1 k_4}{k_1 k_5 [CH_3COCH_3]} \right)^{1/2} =$$

$$= \sqrt{\frac{k_1 k_4}{k_3 k_5}} [CH_3COCH_3]^{1/2} \quad (2分)$$

$$\text{速率公式 } r = -\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = k_1 [CH_3COCH_3]^2 + k_3 [CH_3\cdot] [CH_3COCH_3] =$$
$$= k_1 [CH_3COCH_3]^2 + \sqrt{k_1 k_3 k_4 / k_5} [CH_3COCH_3]^{3/2}$$

与上述理由相同, 上式第二项 \gg 第一项, 所以得

$$r = \sqrt{k_1 k_3 k_4 / k_5} [CH_3COCH_3]^{3/2}, \text{ 反应级数 } 1.5 \quad (2分)$$

$$\text{表观活化能 } E_a = \frac{1}{2}(E_1 + E_3 + E_4 - E_5) = 297.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2分)$$

(b) 反应步骤中, (3)、(4) 为链增长反应, 所以主要产物为

CH_4 , CH_2CO , 反应(2)、(5)分别为链引发、链中止反应, 所以有少量次要产物 CO , CH_3COCH_3 。 (3分)

(1分)

中国科学院

一九九七年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称:物理化学

一、选择题:每题 2 分

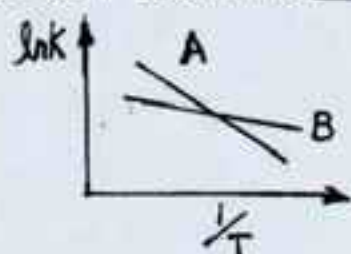
- 下面说法错误的是_____。
 - 体系的同一状态可具有不同的体积;
 - 体系的不同状态可具有相同的体积;
 - 体系的状态改变了,可能所有的状态函数都要发生改变;
 - 体系的某一状态函数改变了,其状态必定发生改变。
- 在正常冰点,液体凝结为固体过程中,下列各量中发生改变的是_____。
 - 饱和蒸汽压;
 - 内能;
 - 自由能;
 - 固化热
- 任一稳定纯单质在任何温度下的标准生成自由能_____。
 - 根据规定应为零;
 - 根据自由能定义应为零;
 - 根据规定不一定为零;
 - 根据自由能定义不一定为零。
- 液相化学反应在 300K, 1 大气压于烧杯中进行,放热 $60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若在相同条件下安排成可逆电池进行,吸热 $6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,此时该体系的熵变为_____。
 - $-20\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - $40\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - $-40\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - $20\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 在 50℃ 时液体 A 的饱和蒸汽压是液体 B 的 3 倍, A、B 形成理想溶液,液——汽平衡时在液相中 A 的质量分数为 0.5,则在汽相中 B 的质量分数为_____。
 - 0.15;
 - 0.25;
 - 0.5
 - 0.65
- 玻尔兹曼分布_____。
 - 是最概然分布,但不是平衡分布;
 - 是平衡分布,但不是最概然分布;
 - 既是最概然分布,又是平衡分布;
 - 既不是平衡分布,也不是最概然分布。
- 用补偿法(或对消法)测电池电动势,主要是为了_____。
 - 消除电极上的付反应;
 - 减少标准电池损耗;
 - 在可逆条件下测定电池电动势;
 - 便于操作
- 如果反应 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{D}$ 的化学反应速率方程可表示为

$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_D}{dt} = k C_A^2 \cdot C_B$, 则该反应的反应分子数为_____

- A. 单分子; B. 双分子; C. 三分子; D. 不能确定

9. 反应 A 和 B 的反应速率常数 k_A 和 k_B 与温度 T 的关系为下图所示, 则_____

- A. $E_A^* > E_B^*$;
B. $E_A^* < E_B^*$;
C. $E_A^* = E_B^*$, 但指前因子 $A^A > A^B$;
D. $E_A^* = E_B^*$, 但指前因子 $A^A < A^B$.



10. 把一表面清洁, 纯度很高的锌片放入盐酸中, 再投入一表面干净的铁钉并接触锌片, 则锌片的腐蚀速度将会_____。

- A. 增大; B. 减小; C. 不变; D. 不能确定。

二、填空题, 每空 2 分:

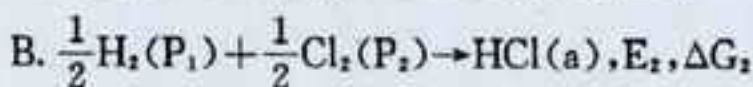
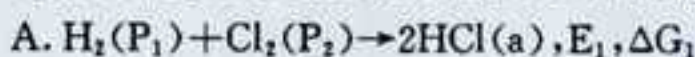
1. 在一绝热刚性容器中进行某一化学反应, 则体系的内能变化为_____。

2. 已知反应 $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ 在 2000K 时的平衡常数 $K_p = 6.443$, 则在相同温度下的分解反应 $2CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) + O_2(g)$ 的 $K'_p =$ _____。

3. 把一种盐 $AlCl_3$ 溶于水中形成不饱和的溶液, 若该盐不发生水解, 则该体系的组份数为_____。

4. 已知某化学反应速率常数为 $2 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则反应级数为_____级。

5. 电池 $P_1 | H_2(P_1) | HCl(a) | Cl_2(P_2) | P_2$ 的反应可写成:



式中 E 和 ΔG 分别为电池电动势和反应的自由能变化, 则有关系 E_1 _____ E_2 ;
 ΔG_1 _____ ΔG_2 。

6. 室温下水在一根粗细均匀的玻璃毛细管内将上升到高度 h 处, 如将毛细管在 h/2 处折断, 则水将沿壁升至_____, 此时管中水表面的曲率半径将_____。

7. 在两个充有 0.001m $AgNO_3$ 溶液的容器之间是一个 $AgCl$ 多孔塞, 在孔塞两端放两个电极, 接通直流电源后, 溶液将向_____极方向流动。

8. 对带负电的溶胶, $NaCl$ 比 $AlCl_3$ 的聚沉能力_____。

三、计算和证明题, 每题 10 分

1. 10g 0°C 的冰加到 50g 40°C 的水中。设热量没有其它损失, 求上述过程的 ΔS 为多少?

2. 固态氨和液态氨的饱和蒸汽压分别为 P_s 和 P_l , 且有 $\ln P_s = 23.03 - \frac{3754}{T}$,

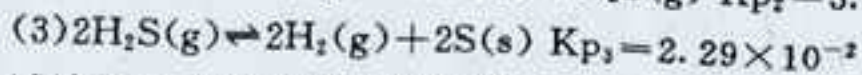
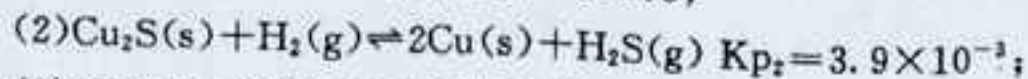
$$\ln P_l = 19.49 - \frac{3063}{T}$$

其中 P 的单位为 133Pa, 试求:

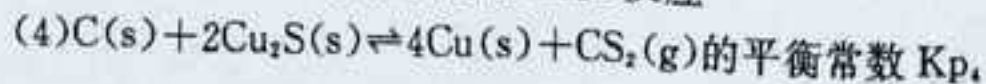
(1) 三相点的温度和蒸汽压;

(2) 三相点的蒸发热 ΔH_v , 升华热 ΔH_s 和熔化热 ΔH_m 。

3. 今有下列反应在 1100℃ 时,

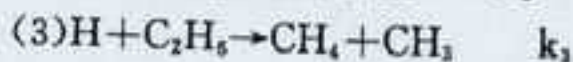
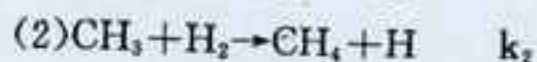


试计算在 1100℃ 时用碳还原 Cu_2S 反应



4. 用普通钢铁容器, 内盛 $\text{pH} = 3.0$ 溶液, 向在 298K 时, 容器是否会被腐蚀? 已知 $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0.440$ 伏, $[\text{Fe}^{2+}] \geq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时即认为 Fe 被腐蚀。

5. 有反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$ 其反应历程可能是:



设反应(1)为快速对峙反应, 对 H 可作稳态近似处理。试证明:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_2 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]$$

6. 将水蒸汽迅速冷却至 25℃, 发现水蒸汽压需为其平衡饱和蒸气压的 4 倍时, 其过饱和度方足以使之自发地凝结为水滴作为液核, 水在 25℃ 的表面张力为 $0.0719 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 试求在此过饱和度时所结水滴的半径, 若此容器中有一光滑平面, 以后又将为何?

中国科学技术大学

一九九七年招收硕士学位研究生入学考试试题 答案

试题名称: 物理化学

一. 选择题:

1. A; 2. B; 3. A; 4. D; 5. B; 6. C; 7. C;
8. D; 9. A; 10. A.

二. 填空题:

1. 0; 2. 0.0241; 3. 2; 4. 2; 5. =, =2;
6. $1/2$ (或管端); 变大; 7. 正; 8. 小.

三. 计算和证明题:

1. 解. (1) 由热力学第一定律, 求出终态 T_2

$$333.5 \times 10 + 10 \times 4.184 (T_2 - 0) = 50 \times 4.184 (40 - T_2)$$

$$\text{解得 } T_2 = 20.05^\circ\text{C} = 293\text{K}.$$

(2) 求熵变:

$$\Delta S_1 = \frac{10 \times 333.5}{273} + \int_{273}^{293} (10 \times 4.184) d \ln T = 15.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S_2 = \int_{313}^{293} 50 \times 4.184 d \ln T = -13.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = 1.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

试题名称: 物理化学试题答案

2. 解: (1) 由 $23.03 - \frac{3754}{T} = 19.49 - \frac{3063}{T}$ 是三相平衡温度 $T = 195.2K$.

$$\ln p_s = \ln p_l = 23.03 - \frac{3754}{T} = 3.80, \quad p = 5949 Pa.$$

(2) 由 $\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} = \frac{3754}{T^2}$ $\therefore \Delta H_s = 31.21 kJ \cdot mol^{-1}$.

$$\frac{d \ln p_l}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} = \frac{3063}{T^2} \quad \therefore \Delta H_v = 25.44 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_m = \Delta H_s - \Delta H_v = 5.770 kJ \cdot mol^{-1}$$

3. 解: (1) + 2(2) + (3) = (4)

$$\Delta G_4^\circ = \Delta G_1^\circ + 2\Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ = -RT(\ln K_{p1} + 2\ln K_{p2} + \ln K_{p3})$$

$$= -RT \ln(K_{p1} \cdot K_{p2}^2 \cdot K_{p3})$$

$$\therefore K_{p4} = \exp(-\Delta G_4^\circ / RT) = K_{p1} \cdot K_{p2}^2 \cdot K_{p3} = 8.99 \times 10^{-4}$$

4. 解: $\varphi_{H^+/H_2} = -0.059 pH = -0.177 V$.

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440 + \frac{1}{2} \times 0.059 \lg 10^{-6} = -0.617 V$$

由于 $\varphi_{H^+/H_2} > \varphi_{Fe^{2+}/Fe}$, \therefore 认为铁被腐蚀.

5. 证明:

$$\text{由 (1)} \quad [CH_3] = K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

$$\text{且 } \frac{d[H]}{dt} = k_2 [CH_3][H_2] - k_3 [H][C_2H_6] = 0$$

$$\therefore k_2 [CH_3][H_2] = k_3 [H][C_2H_6]$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_2[\text{CH}_3][\text{H}_2] = 2k_2 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]$$

$$6. \text{ 解 } r = \frac{2M\bar{v}}{pRT \ln(p_r/p)} = \frac{2 \times 18 \times 10^{-3} \times 0.0719}{10^3 \times 8.314 \times 298.2 \ln 4} = 7.5 \times 10^{-10} \text{ (m)}$$

其後將凝聚于毛管壁上，使商滴失，並能達平衡

並能。

中国科学技术大学

一九九八年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学

一. 选择题 (10分)

1. 在298K时, 蒸气苯在石墨上的吸附, 符合Langmuir吸附等温式, 在40Pa时覆盖度 $\theta=0.05$, 当 $\theta=0.5$ 时苯气体的平衡压力为 ()
(A) 400Pa, (B) 760Pa, (C) 1000Pa, (D) 200Pa.
2. 对于有过量KI存在的AgI溶胶, 电解质聚沉能力最强的是 ()
(A) $K_3[Fe(CN)_6]$, (B) $MgSO_4$, (C) $FeCl_3$, (D) NaCl.
3. 25℃时, 同浓度稀溶液LiI、HI、LiCl中的摩尔电导率 λ_m (LiI 、 $\lambda_m(H^+)$ 、 $\lambda_m(LiCl)$ 值分别为 1.17×10^{-2} 、 3.50×10^{-2} 和 $1.15 \times 10^{-2} S \cdot m^2 / mol$. LiCl中的 Li^+ 移数为0.34, 设其中的电解质完全电离, 则HI中 H^+ 的迁移数为 ()
(A) 0.18, (B) 0.82, (C) 0.34, (D) 0.66
4. 溶胶与大分子溶液的相同点是 ()
(A) 是热力学稳定体系 (B) 是热力学不稳定体系
(C) 是动力学稳定体系 (D) 是动力学不稳定体系
5. 反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ (I); $A \xrightarrow{k_2} D$ (II). 已知反应(I)的活化能 E_1 大于反应(II)的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得B和D的比例? ()
(A) 提高反应温度 (B) 延长反应时间
(C) 加入适当催化剂 (D) 降低反应温度

二. 计算题

1. (5分)

等温等压 (298.15 K, P^θ) 条件下, 某一化学反应在不作非体积功条件下进行, 放热 40.0 kJ/mol , 若该反应通过可逆电池来完成, 则吸热 4.00 kJ/mol , 求该反应的焓变 $\Delta_r S_m^\theta$.

2. (12分)

1 mol 液体 A, 在 P^θ 及正常沸点 T_b 下, 在真空容器中蒸发, 最终变为与初态同温 (T_b)、同压 (P^θ) 的 1 mol 蒸气 A. 设蒸气为理想气体, 与气体体积相比, 液体的体积可忽略不计. 已知液体 A 在 60°C 时饱和蒸气压为 $0.50 P^\theta$, 蒸发热为 35.00 kJ/mol , 并设蒸发热与温度无关.

(1) 计算该液体的正常沸点 T_b (即压力为 P^θ 时的沸点).

(2) 计算过程的 ΔU 、 Q 、 ΔS 、 ΔG .

3. (12分)

定压 P^θ 时, 氯化钾和氟钽酸钾形成稳定化合物 $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{T}_2\text{F}_7$ (用 C 表示). 其熔点为 758°C , KCl 的摩尔分数分别为 0.2 和 0.8 时, C 分别与 KCl、 $\text{K}_2\text{T}_2\text{F}_7$ 形成两个低共熔体, 低共熔点都为 700°C ; KCl 与 $\text{K}_2\text{T}_2\text{F}_7$ 的熔点分别为 770°C 及 726°C .

(1) 绘出 KCl 和 $\text{K}_2\text{T}_2\text{F}_7$ 体系的相图.

(2) 标明相图中各区的相态.

(3) 计算该体系在低共熔点的条件自由度 f^* 是多少?

4. (14分)

气相化学反应: $(\text{CH}_3)_3\text{CHOH}(\text{g}) \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 已知 457.4 K 时的 $K_f^\theta = 0.36$, 298.15 K 时的 $\Delta_r H_m^\theta = 61.5 \text{ kJ/mol}$, 在涉及的温度范围内, $\Delta_r C_p = 16.72 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

(1) 求 $\ln K_f^\theta$ 与温度 T 的函数关系式.

(2) 求 500 K 时的 K_f^θ 及 $\Delta_r G_m^\theta$.

5. (10分)

某一涉及一种反应物 A 的二级反应: $2\text{A} \rightarrow \text{P}$. 此反应的速率常数可用下式表示: $k = 4.0 \times 10^{10} T^{1/2} \exp\{-145200/RT\} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$

7. (8分)

通过计算说明 25℃时被 CO_2 饱和了的水能否被还原成甲酸 HCOOH 。(1)以铂片为阴极；(2)以铅为阴极。已知在铂片上的氢超电势为 0，而在铅片上氢超电势为 0.6V，查表可知：

	$\Delta_f H_m^\ominus(298)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	—	130.67
$\text{O}_2(\text{g})$	—	205.10
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.85	70.062
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.42	213.76
$\text{HCOOH}(\text{l})$	-416.43	138.072

8. (8分)

二甲醚的气相分解反应是一级反应： $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ，设反应能进行完全，813K 恒温下把二甲醚充入真空刚性反应球内，测量球内的压力随时间的变化，数据如下：

t/s	390	777	1587	3155	∞
P/kPa	40.8	48.8	62.4	77.9	93.1

试计算该反应在 813K 时反应速率常数 k ，半衰期 $t_{1/2}$ 。(理想气体假设)

9. (6分)

实验测得气相反应 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow 2\text{B}(\text{g})$ 的速率常数 $k = 2 \times 10^{17} \exp(-349000/RT) \text{ s}^{-1}$ ， $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，温度为 1000K 时 $k_B T/h = 2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ，试求 1000K 时，该反应的活化熵 $\Delta_f S^\ddagger$ 。

10. (6分)

水在 293K 时的表面张力为 $7.27 \times 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度为 $998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，计算水在 293K，内半径为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 及 $1 \times 10^{-5} \text{ m}$ 的毛细管中上升的高度。已知 $g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ，接触角 $\theta = 0^\circ$ 。

11. (6分)

在 298.15K 时， F_2 分子的转动惯量 $I = 32.5 \times 10^{-47} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ ，求 F_2 分子的转动配分函数和 F_2 气体的摩尔转动熵。 $(k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}, h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$

一. 选择题 1.B 2.C 3.B 4.C 5.B

二. 计算题

1. $\Delta_r S_m^\ddagger = 4000/298.15 = 13.42 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

2. (1) 提克拉贝龙方程 $\ln(P_2/P_1) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$
 $\ln(0.50 P^\circ/P^\circ) = (35000/8.314)(1/T_2 - 1/333.15)$
 $T_2 = 352.49 \text{ K}$

(2) $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$
 $= \Delta H - P_2 V_2 = \Delta H - nRT$
 $= 1 \times 35000 - 1 \times 8.314 \times 352.49$
 $= 32069 \text{ J}$

因其至蒸发, 所以 $W=0$, 于是

$$Q = \Delta U = 32069 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta H/T = 35000/352.49 = 99.29 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 35000 - 352.49 \times 99.29 = 0$$

也可设计可逆相变过程, 直接得 $\Delta G=0$

3. (1) 给出相图如下:

见第3页下

(2) 相图中各相区的相态已标在相图上.

(3) 低共熔点时, 三相平衡共存, 即 $\Phi=3$.

$$\text{指相律 } f + \Phi = C + 2, \quad f + \Phi = C + 1$$

$$\therefore f = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$$

4. (1) $\Delta_r H_m^\ddagger(T) = \Delta_r H_m^\ddagger(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT$

$$= 61.5 \times 10^3 + \int_{298.15}^T 16.72 dT$$

$$= 56.51 \times 10^3 + 16.72 T \quad \text{J/mol}$$

$$d \ln K_f^\ddagger / dT = \Delta_r H_m^\ddagger(T) / RT^2 = 56.51 \times 10^3 / RT^2 + 16.72 / RT$$

积分上式:

$$\ln K_f^0 - \ln K_f^0(457.4 \text{ K}) = \int_{457.4}^T (56.51 \times 10^3 / RT^2 + 16.72 / RT) dT$$

$$\ln K_f^0 = (16.72 / R) \ln T - 56515 / RT + 1.521$$

(2) 当 $T = 500 \text{ K}$ 时,

$$\ln K_f^0(500 \text{ K}) = (16.72 / 8.314) \ln 500 - 56515 / (8.314 \times 500) + 1.521$$

$$= 0.4238$$

$$K_f^0 = 1.53$$

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_f^0 = -8.314 \times 500 \times 0.4238 = -1762 \text{ J/mol}$$

5. (1) $r = -d[A] / 2 dt = k[A]^2$

$$1/[A] - 1/[A]_0 = 2kt$$

$$t_{1/2} = 1 / 2k[A]_0 = 1 / (2 \times 4.0 \times 10^{10} \times 600 \exp[-145200 / (8.314 \times 600)] \times 0.1)$$

$$= 22.34 \text{ (s)}$$

分)

(2) $E_a = RT^2 d \ln k / dT$

$$= RT^2 (1/2T - 145200 / RT^2)$$

$$= (1/2)RT + 145200$$

$$= 146447 \text{ J/mol}$$

(3 分)

(3) 稳态近似

$$d[B] / dt = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[A][B] = 0 \quad \langle 1 \rangle$$

$$d[C] / dt = k_2[A][B] - k_3[C] = 0 \quad \langle 2 \rangle$$

$$\text{由} \langle 1 \rangle: [B] = k_1[A] / \{k_{-1} + k_2[A]\}$$

$$\text{由} \langle 2 \rangle: k_3[C] = k_2[A][B]$$

(2 分)

$$r = d[P] / dt = k_3[C] = k_2[A][B] = k_2[A]k_1[A] / \{k_{-1} + k_2[A]\}$$

$$= k_1k_2[A]^2 / \{k_{-1} + k_2[A]\}$$

$$\therefore \text{当 } k_{-1} \gg k_2[A] \text{ 时}$$

(2 分)

$$r = (k_1k_2 / k_{-1})[A]^2 \quad \text{二级反应}$$

6. (1) $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}(a_2), \text{Fe}^{3+}(a_1) || \text{Ag}^+(a_1) | \text{Ag}(s)$

(2 分)

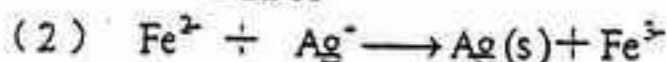
$$E^0 = \varphi^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - \varphi^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$$

$$= 0.7991 - 0.771 = 0.0281 \text{ V}$$

$$K_1^0 = \exp\{nFE^0 / RT\} = \exp\{1 \times 96500 \times 0.0281 / 8.314 \times 298\}$$

$$= 2.988$$

(2 分)



$$\begin{array}{ccccccc} x & & x & & 1 & & 0.04 - x \end{array}$$

$$K_1^0 = 1 \times (0.04 - x) / x^2 = 2.988$$

(2 分)

$$x = 0.0361 \quad \text{即 } [\text{Ag}^+] = 0.0361 \text{ mol/kg}$$

(2 分)

7. $(4/3)\pi R_1^3 = N \times (4/3)\pi R_2^3$

$$N = (R_1/R_2)^3 = (10^{-3}/10^{-8})^3 = 10^{15}$$

$$A_1 = 4\pi R_1^2; A_2 = 4\pi R_2^2 \times N = 10^{15} \times 4\pi R_2^2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$W_{\text{min}} = |\Delta G| = |\gamma \cdot \Delta A| = \gamma (A_2 - A_1) \quad (2 \text{ 分})$$

$$= 485 \times 10^{-1} \times 4\pi [10^{15}(10^{-8})^2 - (10^{-3})^2] \\ = 0.6095 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$8. \quad \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (RT/2F) \ln [\text{Zn}^{2+}] \\ = -0.7628 + 0.02958 \log(1.0 \times 10^{-4}) \\ = -0.8811 \text{ (V)} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = (RT/F) \ln [\text{H}^+] - \eta(\text{H}_2) \\ = -0.05916 \text{ pH} - 0.72 \text{ (V)} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) \quad (2 \text{ 分})$$

$$-0.8811 > -0.05916 \text{ pH} - 0.72$$

$$\text{pH} > 2.72 \quad (2 \text{ 分})$$

$$9. \quad k = (k_B T/h) (C^\circ)^{1-n} \exp(\Delta^\circ S_m^\circ/R) \exp(-\Delta^\circ H_m^\circ/RT) \quad (2 \text{ 分})$$

$$k(\text{催})/k(\text{非}) = \exp\{\Delta(\Delta^\circ S_m^\circ/R)\} \exp\{\Delta(-\Delta^\circ H_m^\circ/RT)\} \quad (4 \text{ 分})$$

$$= \exp\{-50/8.314\} \exp\{20 \times 10^3/(8.314 \times 298.15)\}$$

$$= 7.80 \quad (2 \text{ 分})$$

$$10. \quad \text{氦原子质量} \quad m = 20.18 \times 10^{-3}/6.022 \times 10^{23} = 3.351 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

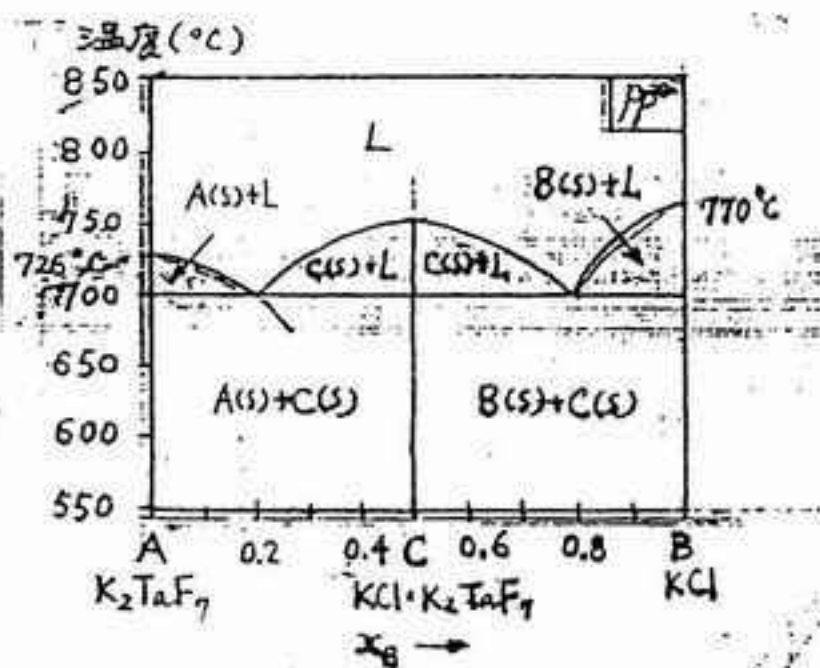
$$V_m = nRT/P = 1 \times 8.314 \times 298.15/101325 = 0.02446 \text{ m}^3$$

$$S_m^\circ = R \{ \ln[(2\pi mkT)^{3/2} V_m/Lh^3] + 5/2 \}$$

$$= 8.314 \times \{ \ln[(2\pi \times 3.351 \times 10^{-26} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 298.15)^{3/2} \times 0.02446/6.022 \times 10^{23} (6.6261 \times 10^{-34})^3] + 5/2 \}$$

$$= 146.21 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

3. (1) 绘出相图如下



中国科学技术大学

一九九九年招收硕士学位研究生入学考试试卷

试题名称: 物理化学

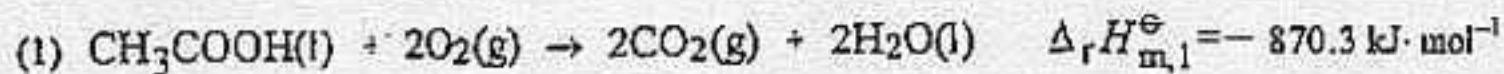
选择题部分 (共五题, 每题2分)

- (1) 1 mol 理想气体在 100 °C 作如下等温膨胀变化: 初态体积 25 dm³, 终态体积 100 dm³. 先在外压恒定为体积等于 50 dm³ 时的压力下膨胀到 50 dm³, 再在外压恒定为终态压力下膨胀到 100 dm³. 整个变化所做膨胀功为: ()
 (A) 3101 J, (B) 5724 J, (C) 2573 J, (D) 4208 J.
- (2) 373.15 K 和 p^\ominus 下, 水的蒸发潜热为 40.7 kJ·mol⁻¹, 1 mol 水的体积为 18.8 cm³, 1 mol 水蒸汽的体积为 30200 cm³, 在该条件下 1 mol 水蒸发为水蒸汽的 ΔU 为: ()
 (A) 45.2 kJ, (B) 40.7 kJ, (C) 37.6 kJ, (D) 52.5 kJ.
- (3) 373.15 K 和 p^\ominus 下, 1 mol 水向真空汽化膨胀为 373.15 K 和 p^\ominus 的水蒸汽, 则该变化的 ΔG 为: ()
 (A) 40.7 kJ, (B) 52.5 kJ, (C) 37.6 kJ, (D) 0.
- (4) 用界面移动法测定 H⁺ 离子的迁移率 (淌度), 在历时 750 秒后, 界面移动了 4.0 cm, 迁移管两极之间的距离为 9.6 cm, 电位差为 16.0 V, 设电场是均匀的, H⁺ 离子的迁移率为: ()
 (A) $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (B) $5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
 (C) $8.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (D) $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- (5) 在稀的砷酸溶液中通入 H₂S 制备硫化砷 (As₂S₃) 溶胶, 该溶胶稳定剂是 H₂S, 则其胶团结构式是: ()
 (A) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x+} \cdot x\text{HS}^-$,
 (B) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$,
 (C) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot x\text{HS}^-$,
 (D) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x+} \cdot x\text{H}^+$.

计算题部分

1 (9 分)

温度与压力分别为 298.15 K, p^\ominus 时, 已知下列反应的热效应:



求反应 $2\text{C(石墨)} + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH(l)}$ 的摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus = ?$

2 (10 分)

试应用麦克斯韦 (Maxwell) 关系式证明理想气体的内能与体积无关, 而仅是温度的函数

$\left[\text{即} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \right]$: 而范德华 (van der Waals) 气体的内能随体积的增大而增加

$\left[\text{即} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0 \right]$.

3 (10 分)

已知 25°C 时, 液态水的饱和蒸汽压为 3167 Pa , 试计算 25°C 、 p^\ominus 时, 1 mol 过冷水蒸汽变为同温同压下液态水的 ΔG , 并判断该变化是否自发。已知液态水的摩尔体积 $V_m(\text{l}) = 1.807 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4 (10 分)

苯的正常沸点为 80.1°C , 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ 之后, 苯的沸点升至 82.4°C 。已知苯与联苯的摩尔质量分别为 $M(\text{苯}) = 78.108 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $M(\text{联苯}) = 154.2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求: (1) 苯的沸点升高常数; (2) 苯的蒸发热 $\Delta_1^g H_m^\ominus$ 。

5 (9 分)

硝基苯和水组成完全不互溶二组分混合液。在 p^\ominus 下, 其沸腾温度为 99°C 。已知 99°C 时水的蒸汽压为 97.709 kPa 。水与硝基苯的摩尔质量分别为 $M_{\text{水}} = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $M_{\text{硝}} = 123.11 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将硝基苯进行水蒸汽蒸馏, 试求馏出物中硝基苯所占质量百分数。

6 (9 分)

已知反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH(g)} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g})$

在 457.4 K 时, $K_p^\ominus = 0.36$, 本反应的 $\Delta_r C_p = 0$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 6.150 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

试求 500 K 时的 K_p^\ominus 。

7 (9 分)

设有某气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点。相邻能级的能量为 ϵ , 其统计权重为 2, 忽略更高能级,

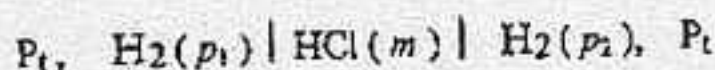
(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式;

(2) 设 $\epsilon = kT$, 求出相邻两能级上最可几分子数之比 N_1/N_0 的值;

(3) 设 $\epsilon = kT$, 试计算 1 mol 该气体的平均能量为多少? ($T = 298.15 \text{ K}$)。

8 (6分)

下列电池



设氢气符合状态方程

$$pV_m = RT + \alpha p$$

式中 $\alpha = 1.481 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 且与温度、压力无关, 当氢气的压力 $p_1 = 20.0 \times p^\ominus$, $p_2 = p^\ominus$ 时,

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算电池在温度为 293.15 K 时的电动势;

(3) 温度恒定为 293.15 K, 发生 1 mol (1) 中写出的电池反应, 其可逆热效应 $Q_{R,m}$ 是多少?

9 (6分)

298.15 K 时, 有一含 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 的、浓度都为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的中性溶液 ($\text{pH}=7$), 用 P_t 电极电解, 已知 $\varphi_{Zn^{2+}, Zn}^\ominus = -0.763 \text{ V}$, $\varphi_{Cd^{2+}, Cd}^\ominus = -0.403 \text{ V}$, 氢气的超电势 $\eta_{H_2} = 0.6 \text{ V}$,

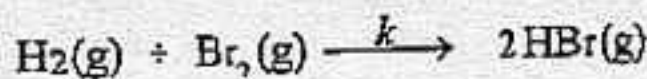
Zn 与 Cd 的超电势忽略不计,

(1) 哪种金属首先在阴极上析出? 为什么?

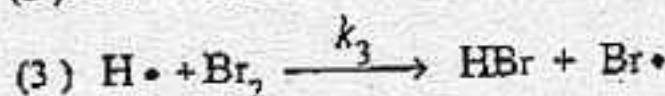
(2) 第二种金属刚析出时, 首先析出金属的浓度是多少?

10 (9分)

气相反应



的反应历程 (基元反应) 为:



用稳态近似法推出总包反应的动力学方程。

11 (6分)

水中有一直径为 $1.000 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的水汽泡 (水面下附近, 并忽略水柱的静压力), 水的温度在沸点附近 (即将沸腾), 若该汽泡能顺利浮出水面, 汽泡的温度为多少? 该汽泡中有多少个水分子? (已知此时水的表面张力 $\gamma = 0.0580 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度 $\rho = 0.95 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水的摩尔质量为 $M = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的汽化热近似为常数 $\Delta_f^g H_m = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水汽近似为理想气体, 大气压力为 $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$)。

选择题部分

- (1) (A), (2) (C), (3) (D), (4) (A), (5) (B).

计算题部分

$$1 \quad \Delta_r H_m^\ominus = 2 \times \Delta_r H_{m,2}^\ominus + 2 \times \Delta_r H_{m,3}^\ominus - \Delta_r H_{m,1}^\ominus =$$

$$= (-787.0 - 571.6 + 870.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -488.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

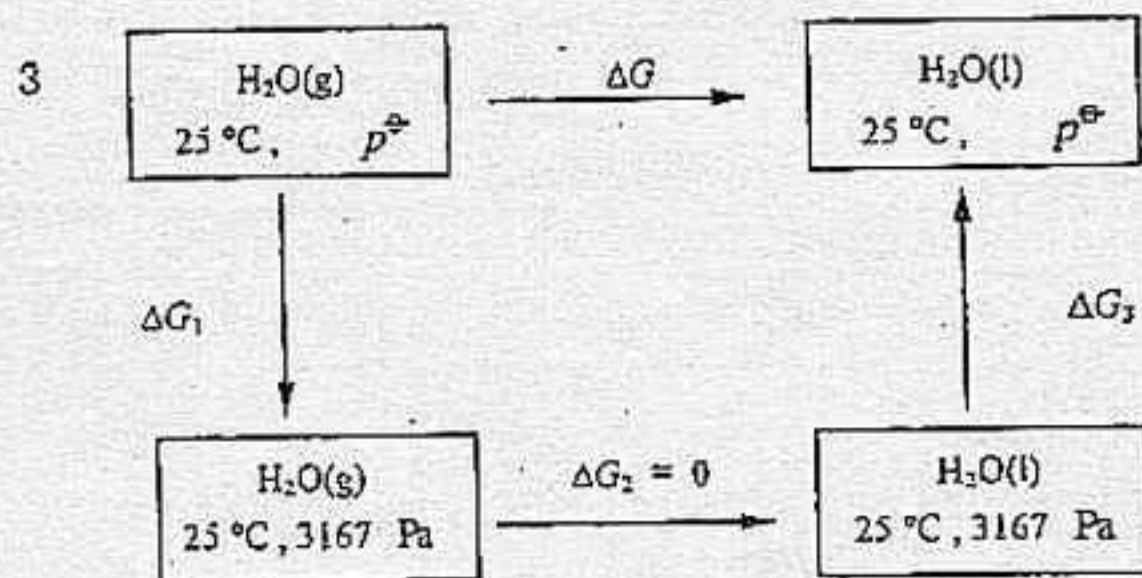
$$2 \quad \because \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad \text{与} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$(1) \text{ 理想气体 } PV = nRT, \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}, \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{nR}{V} - P = P - P = 0$$

$$(2) \text{ 范德瓦耳气体 } P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}, \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V-nb},$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{nR}{V-nb} - P = \frac{n^2a}{V^2} > 0.$$



设水蒸汽是理想气体, 则

$$\Delta G_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{3167}{101325} = -8590.5 \text{ J}$$

设水的摩尔体积 $V_m(l)$ 不随压力的变化而变化, 则

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} nV_m(l) dp = nV_m(l) \times (p_2 - p_1) = 1 \times 1.807 \times 10^{-5} \times (101325 - 3167) = 1.774 \text{ J}$$

于是 $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -8590.5 + 0 + 1.774 = -8589 \text{ J} < 0$
 因为 $\Delta G < 0$ ，据吉布斯自由能判据，为自发不可逆过程。

4 (1) 联苯的质量摩尔浓度 $m = \frac{13.76 \times 10^{-3}}{1542 \times 10^{-3}} \times \frac{1000}{100} = 0.8923 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

由 $\Delta T_b = K_b \times m$ 得

$K_b = \Delta T_b / m = (82.4 - 80.1) / 0.8923 = 2.578 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

(2) 由 $K_b = \frac{RT^2 M(\text{苯})}{\Delta_f H_m^\ominus}$ 得

$\Delta_f H_m^\ominus = \frac{RT^2 M(\text{苯})}{K_b} = \frac{8.314 \times 353.25^2 \times 78.108 \times 10^{-3}}{2.578} = 31.43 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

5 设馏出物共 100 g，其中水与硝基苯各为 $W_{\text{水}}$ (g) 与 $W_{\text{硝}}$ (g)，则有

$W_{\text{水}} = 100 - W_{\text{硝}}$

已知 99°C 时， $p_{\text{水}}^* = 97.709 \text{ kPa}$ ，则 $p_{\text{硝}}^* = 101325 - p_{\text{水}}^* = 3.616 \text{ kPa}$

$\frac{W_{\text{水}}}{W_{\text{硝}}} = \frac{p_{\text{水}}^* \times M_{\text{水}}}{p_{\text{硝}}^* \times M_{\text{硝}}}, \quad \frac{100 - W_{\text{硝}}}{W_{\text{硝}}} = \frac{p_{\text{水}}^* \times M_{\text{水}}}{p_{\text{硝}}^* \times M_{\text{硝}}}$

$\frac{100 - W_{\text{硝}}}{W_{\text{硝}}} = \frac{97.709 \times 10^3 \times 18.016 \times 10^{-3}}{3.616 \times 10^3 \times 123.11 \times 10^{-3}}, \quad W_{\text{硝}} = 20.10 \text{ g}$

硝基苯在馏出物中所占百分数为 $20.10 / 100 = 20.10 \%$

6 由基尔霍夫定律 $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$ 知，当 $\Delta_r C_p = 0$ 时，

$\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变化。根据吉布斯-亥姆霍兹公式得

$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + C, \quad C \text{ 为常数}$

$\ln 0.36 = -\frac{61500}{8314 \times 457.4} + C, \quad C = 15.15$

$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + 15.15 = 15.15 - \frac{73972}{T}$

当 $T = 500 \text{ K}$ 时， $\ln K_p^\ominus = 0.3562, \quad K_p^\ominus = 1.428 = 1.43$ 。

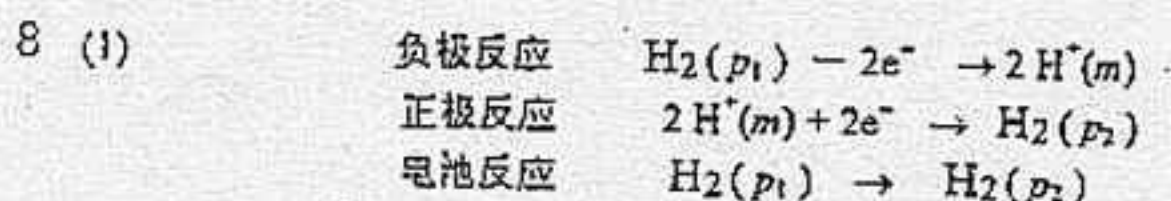
7 (1) A 分子总配分函数为

$q = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / kT) = g_0 \exp(-\varepsilon_0 / kT) + g_1 \exp(-\varepsilon_1 / kT) = 1 + 2 \exp(-\varepsilon / kT)$

(2) $\frac{N_1}{N_0} = \frac{2 \exp(-\varepsilon / kT)}{1} = \frac{2 \exp(-kT / kT)}{1} = 0.73576$

(3) $U_m = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} = RT^2 \cdot \frac{2 \exp(-\varepsilon / kT)}{1 + 2 \exp(-\varepsilon / kT)} \cdot \frac{\varepsilon}{kT^2} =$

$$= RT \cdot \frac{2 \exp(-kT/kT)}{1 + 2 \exp(-kT/kT)} = 0.42388 RT = 0.42388 \times 8.314 \times 298.15 = 1050.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$(2) \Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} + \alpha \right) dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha (p_2 - p_1)$$

$$E = \frac{-\Delta_r G_m}{zF} = \frac{1}{zF} \left[RT \ln \frac{p_1}{p_2} + \alpha (p_1 - p_2) \right] = \frac{1}{2 \times 96485} \times \left[8.314 \times 293.15 \times \ln \frac{20 \times 101325}{101325} + 1481 \times 10^{-3} \times (20 - 1) \times 101325 \right] = (0.03784 + 0.0001477) \text{ V} = 0.03799 \text{ V} \approx 0.038 \text{ V}$$

$$(3) \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8.314 \times \ln \frac{20 \times 101325}{101325} = 24.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T \Delta_r S_m = 293.15 \times 24.91 = 7.30 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$9 (1) \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = -0.763 + \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485} \ln 0.10 = -0.793 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = -0.403 + \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485} \ln 0.10 = -0.433 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 - \eta_{\text{H}_2} = \frac{8.314 \times 298.15}{96485} \ln (10^{-7}) - 0.6 = -1.014 \text{ V}$$

在阴极上, 析出电势最大的首先还原析出, 金属 Cd 首先析出, 其次是金属 Zn。

(2) 当 Zn(s) 开始析出时

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.793 \text{ V}$$

$$-0.403 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = -0.793 \text{ V},$$

$$a_{\text{Cd}^{2+}} = 6.53 \times 10^{-14}, \quad [\text{Cd}^{2+}] = 6.53 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$10 \quad \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{HBr}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0 \quad (3)$$

(2) + (3) 得

$$2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - 2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}] = 0$$

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[\text{Br}_2]} \quad (4)$$

将 (4) 代入 (3) 得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (5)$$

将 (4), (5) 代入 (1) 得

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = \frac{2k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{2dt} = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

11 根据一拉普拉斯方程, 小汽泡内的压力为

$$p' = p^\ominus + \frac{2\gamma}{|R'|} = 101325 + \frac{2 \times 0.0580}{5 \times 10^{-7}} = 333325 \text{ Pa}$$

凹液面的蒸汽压为 p' , 对应的平液面的蒸汽压设 p^\ominus , 据开尔文与克-克方程有以下两式成立

$$\ln \frac{p'}{p^\ominus} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'} \quad \text{及} \quad \ln \frac{p^\ominus}{p^\ominus} = -\frac{\Delta_f H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.15} \right)$$

由上两式得

$$\ln \frac{p'}{p^\ominus} = \left(\frac{2\gamma M}{R\rho R'} - \frac{\Delta_f H_m}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta_f H_m}{373.15R}$$

$$T = \left(\frac{2\gamma M}{R\rho R'} - \frac{\Delta_f H_m}{R} \right) / \left(\ln \frac{p'}{p^\ominus} - \frac{\Delta_f H_m}{373.15R} \right) =$$

$$= \left(\frac{2 \times 0.0580 \times 18.016 \times 10^{-3}}{8314 \times 0.95 \times 10^3 \times (-5 \times 10^{-7})} - \frac{40650}{8314} \right) / \left(\ln \frac{333325}{101325} - \frac{40650}{373.15 \times 8314} \right)$$

$$= 410.49 \text{ K} = 137.35^\circ \text{C}$$

$$N = L \frac{p'V}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{333325 \times \frac{4}{3} \times 3.1416 \times (5 \times 10^{-7})^3}{8314 \times 410.49} = 3.08 \times 10^7 \text{ (个)}$$

中国科学院—中国科学技术大学

2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试卷

科目：物理化学

一、选择、填空题 (共 20 分)

- (2 分) 从统计热力学观点看, 功的微观本质是 _____; 热的微观本质是 _____。
- (2 分) 有理想气体反应达化学平衡 $A(g) + B(g) = 3C(g)$, 在等温下维持体系总压不变, 向体系中加入惰性气体, 平衡 _____ 移动; 若将气体置于铜筒内加入惰性气体后平衡 _____ 移动。
- (4 分) 离子迁移数 (t_i) 与温度、浓度都有关, 对 $BaCl_2$ 水溶液来说, 随着溶液浓度的增大, $t(Ba^{2+})$ 应 _____, $t(Cl^-)$ 应 _____; 当温度升高时, $t(Ba^{2+})$ 应 _____, $t(Cl^-)$ 应 _____。(填入增大或减小)
- (2 分) I_2 分子的振动能级间隔为 $0.43 \times 10^{-20} J$, 在 $25^\circ C$ 时, 某一能级与其较低能级上分子数的比值 $N_{i-1} / N_i =$ _____。
- (2 分) $298 K$ 时正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图, 其斜率为 $-0.103 N \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot kg$, 正丁醇在浓度为 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 时的表面超量 Γ 为: _____。
- (5 分) 混合等体积的 $0.08 mol \cdot dm^{-3} KCl$ 和 $0.1 mol \cdot dm^{-3} AgNO_3$ 溶液所得溶胶。
(1) 试写出胶团结构式: _____;
(2) 指明电泳方向: _____;
(3) 比较 $MgSO_4$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$ 电解质对溶胶的聚沉能力: _____。
- (3 分) 用渗透压测大分子化合物的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 用光散射法得到的摩尔质量属于 _____ 均摩尔质量; 沉降速度法得到 _____ 均摩尔质量。
(A) 质均 (B) 数均 (C) Z 均 (D) 平均

二、计算题 (共 80 分)

1. (9 分)

已知 $1 mol$ 氢气的物态方程为: $P(V-b) = RT$ (b 为大于 0 的常数), 若该气体经一个绝热的自由膨胀过程由始态 (T_1, V_1) 到达终态体积 V_2 , 求:

- 终态的温度 T_2 ;
- 过程的 ΔU , ΔH , ΔS ; ...
- 计算说明该气体经节流膨胀后, 温度如何变化?

2. (8 分)

在 308.15K 乙醇(1) 和氯仿(2) 组成二组分溶液, 该溶液的蒸气压 p 与液相组成 x 、气相组成 y 之间的关系, 由实验测得列表如下:

x	0.0000	0.0100	0.0500	0.2000	0.4000	0.5000	1.0000
y	0.0000	0.0414	0.2000	0.5754	0.7446	0.7858	1.0000
p/p^\ominus	13706	14159	16212	25358	34291	36930	39343

假定蒸气为理想气体, 当乙醇在溶液中的摩尔分数为 0.6 时,

- (1) 以纯液为标准态, 计算乙醇和氯仿的活度及活度系数;
- (2) 以极稀溶液为标准态, 计算氯仿的活度和活度系数。

3. (6 分)

氮气的标准态摩尔熵 $S_m^\ominus(N_2)$ 与温度的关系为: $S_m^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 35.36 + 20.79 \ln T$ (T 为绝对温度), 计算 1mol 氮气在恒标准压 p^\ominus 下温度从 25°C 变为 50°C 时的 ΔG 。

4. (9 分)

已知 A、B 二组分体系在 p^\ominus 下的相图 (T-X 图) 如图 1。

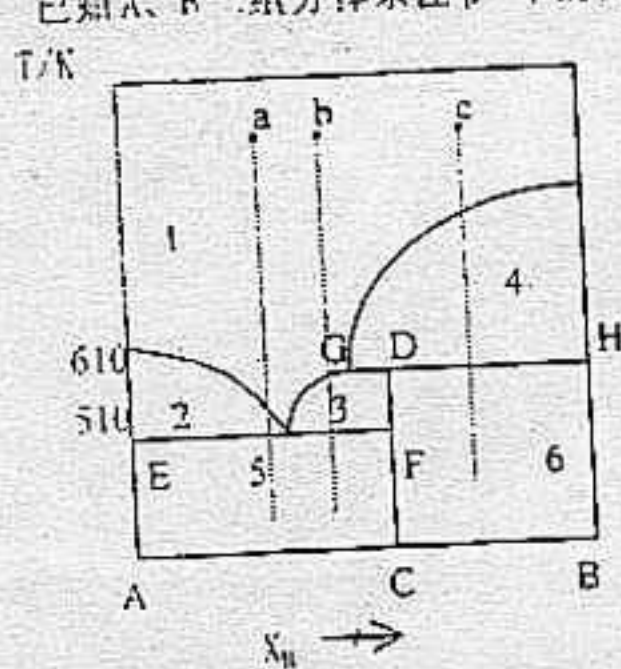


图 1. A、B 二组分体系的相图

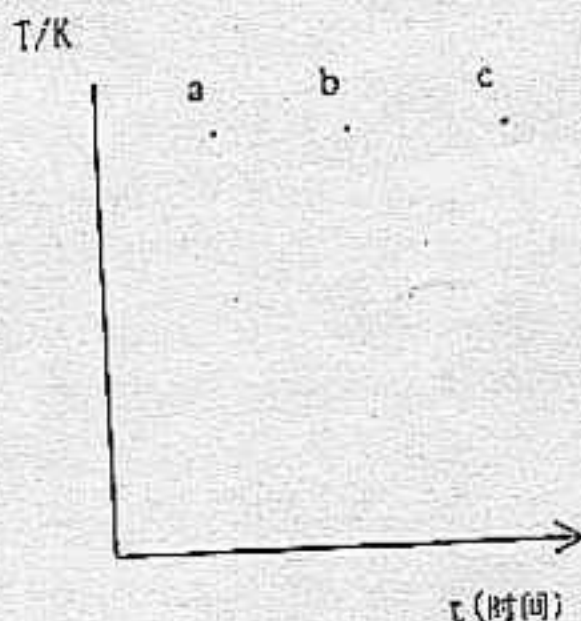


图 2. 步冷曲线图 (供解题之用)

- (1) 标出各区 (1-6) 的相态, 水平线 EF、GH 及垂线 CD 上的体系的自由度是多少?
- (2) 画出从 a、b、c 点冷却的步冷曲线 (可在图 2 上作)。

5. (8 分)

1atm 下 N_2O_4 的离解度在 60°C 时为 54.4%, 在 100°C 时为 89.2%, 试求反应 $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ 的标准态摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。设在 60-100°C 温度范围内反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可视为常量。

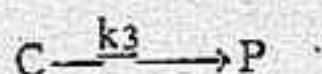
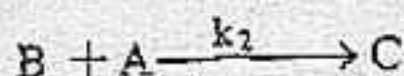
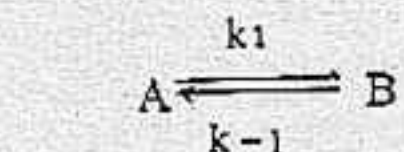
6. (6 分)

求 298K 时下列电池的电动势和温度系数: $Pt | H_2(g, p^\ominus) | H_2SO_4(aq.) | O_2(g, p^\ominus) | Pt$
已知此时 $H_2O(l)$ 的生成热为 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 生成吉布斯自由能为 $-237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 在600K时, 当反应物A的初始浓度为 0.1mol/dm^3 时, 此反应的半寿期为多少?

(2) 试问300K时此反应的阿仑尼乌斯活化能 E_a 是多少?

(3) 如果上述反应是通过下列历程进行的:



其中B和C是活性中间产物, P为终产物. 试问在什么条件下反应速率方程显示为二级反应?

6. (8分)

(1) 设计一个电池, 其中进行下述反应: $\text{Fe}^{2+}(a_2) + \text{Ag}^+(a_1) \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Fe}^{3+}(a_3)$. 请写出电池表达式, 并计算上述电池反应在298K时平衡常数 K_a^\ominus .

(2) 将过量磨细的银粉加到浓度为 0.04mol/kg 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 当反应达到平衡时, Ag^+ 的浓度为多少? 设活度系数均为1. 已知: $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.7991\text{V}$; $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$.

7. (6分)

293K时汞的表面张力 $\gamma = 4.85 \times 10^{-1}\text{J/m}^2$, 求在此温度及101.325kPa的压力下, 将半径 $R_1 = 1\text{mm}$ 的汞滴分散成半径 $R_2 = 10^{-5}\text{mm}$ 的微小汞滴至少需要消耗多少功?

8. (8分)

298K, p^\ominus 压力时, 电解一含 Zn^{2+} 溶液, 直至浓度降为 $1.0 \times 10^{-4}\text{mol/kg}$ 时, 仍不会有 H_2 气析出, 问溶液的pH值应控制在多少为好? 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{Zn}(s)$ 上的超电势为0.72V, 并设此值与溶液浓度无关, 活度系数 $\gamma_{\pm} = 1$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.7628\text{V}$.

9. (8分)

某反应在催化剂作用下的 $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$ (298.15 K) 比非催化反应的降低了 20 kJ/mol, $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$ 降低了 50 J/K·mol, 计算 298.15 K 下, 催化反应速率常数与非催化反应速率常数之比.

10. (7分)

用沙克尔-特鲁德计算 298.15 K、 P^\ominus 时 1 mol 氖 (N_e) 的平动熵 S_m^\ominus . 已知 N_e 的原子量为 20.18, 玻尔兹曼常数 $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K, 普朗克常数 $h = 6.62608 \times 10^{-34}$ J·s.

中国科学院—中国科学技术大学

2000年招收攻读硕士学位研究生入学考试试卷

科目：物理化学

参考答案及评分标准：

一. 选择、填空题：(共20分)

1. 改变分子为能级 (1分);

改变分子能级上分布的分子数 (1分).

2. 向右 (1分); 不 (1分).

3. 减小 (1分); 增大 (1分); 增大 (1分); 减小 (1分).

4. $\exp(-\Delta E/kT) = 0.352$ (2分).

5. $4.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (2分)

6. $[(\text{AgI})_n \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$ (2分);

向负极运动 (1分);

$\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2$ (2分);

7. B (1分); A (1分); C (1分).

二. 计算题:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \cdot \frac{R}{V-b} - P = P - P = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT \quad (\text{恒容热容 } C_V > 0)$$

由 $dU = \delta Q - \delta W$, \therefore 绝热 $\delta Q = 0$; 自由膨胀 $\delta W = 0$

$\therefore dU = 0 \Rightarrow dT = 0$, 即为一恒温过程

$$\therefore T_2 = T_1$$

(3分)

$$(2) \because dU=0, \therefore \Delta U=0 \quad (1分)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = \frac{RT_1}{V_2-b} V_2 - \frac{RT_1}{V_1-b} V_1$$

$$= RT_1 \frac{b(V_1-V_2)}{(V_2-b)(V_1-b)} \quad (1分)$$

$$\text{由 } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$= \frac{C_V}{T} \cdot 0 + \frac{R}{V-b} dV = \frac{R}{V-b} dV$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V-b} dV = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} \quad (1分)$$

$$(3) \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / C_p = -\frac{1}{C_p} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T \right\}$$

$$\because U=U(T), \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ 代入上式:}$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left[0 + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] = -\frac{1}{C_p} \left[V - P \left(-\frac{RT}{P^2}\right) \right]$$

$$= -\frac{1}{C_p} [V - (V-b)] = -\frac{b}{C_p} < 0 \quad (-\because C_p > 0, b > 0) \quad (2分)$$

节流膨胀 $dp < 0, \therefore dT > 0$ 即节流膨胀后温度升高. (1分)

$$2. (1) a_1 = P_1/P_1^\circ = P(y_1)/P_1^\circ = \frac{34291(1-0.7446)}{13706} = 0.6390 \quad (1分)$$

$$a_2 = P_2/P_2^\circ = P y_2/P_2^\circ = 34291 \times 0.7446 / 39343 = 0.6490 \quad (1分)$$

$$\gamma_1 = a_1/x_1 = 0.6390/0.6 = 1.065 \quad (1分)$$

$$\gamma_2 = a_2/x_2 = 0.6490/0.4 = 1.6225$$

(2) 以极稀溶液为标准态: 当 $x_2 \rightarrow 0, \gamma_2 = a_2/x_2 \rightarrow 1$

即: 亨利常数 $k_2 = \left(\frac{P_2}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0}$

$$\text{取 } x_2 = 0.0100 \text{ 实验值, } k_2 = \left(\frac{P_2}{x_2}\right)_{x_2=0.01} = \frac{14159 \times 0.0414}{0.01} = 58618 \text{ Pa} \quad (2分)$$

当 $x_2 = 0.4$ 时:

$$a_2 = P_2/k_2 = 34291 \times 0.7446 / 58618 = 0.4356 \quad (1分)$$

$$\gamma_2 = a_2/x_2 = 0.4356/0.4 = 1.09 \quad (1分)$$

$$\begin{aligned}
 3. \quad dG &= -SdT + Vdp & (1\frac{1}{2}') \\
 &= -SdT & (1\frac{1}{2}') \\
 \Delta G &= \int_{T_1}^{T_2} -SdT = - \int_{T_1}^{T_2} S_m^* dT & (1\frac{1}{2}') \\
 &= - \int_{T_1}^{T_2} (36.36 + 20.79 \ln T) dT & (1\frac{1}{2}') \\
 &= - [36.36T + 20.79(T \ln T - T)]_{T_1}^{T_2} \\
 &= - [15.57T + 20.79T \ln T]_{T_1=298K}^{T_2=323K} \\
 &= - \{15.57 \times 25 + 20.79(323 \ln 323 - 298 \ln 298)\} \\
 &= - (389.25 + 20.79 \times 168.4) \\
 &= -3891 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -3.891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & (2\frac{1}{2}')
 \end{aligned}$$

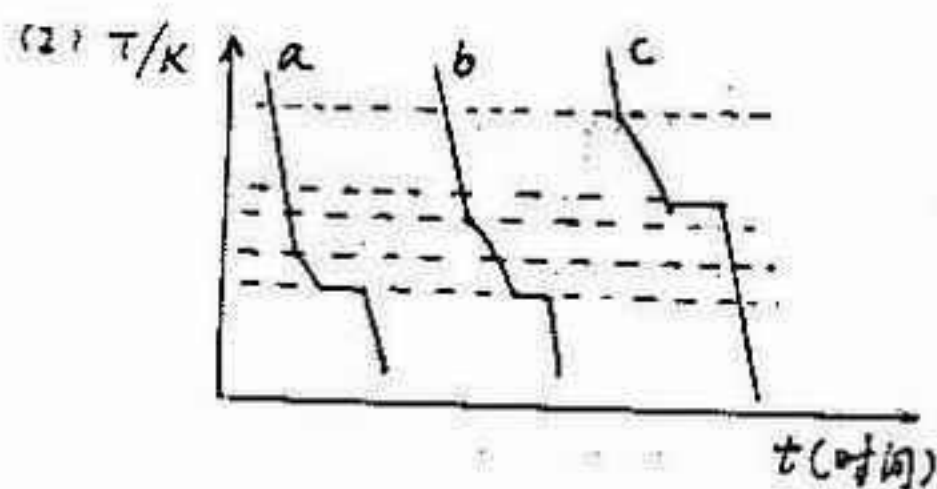
4. (1)

相区	1	2	3	4	5	6
相态	L (稳定物)	L + S _A	L + S _C	L + S _B	S _A + S _C	S _C + S _B

* C 为不稳定化合物 (3\frac{1}{2}')

EF、GH 线上, $f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$

CD 线: $f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1$ (3\frac{1}{2}')



(3\frac{1}{2}')

$$5. 60^{\circ}\text{C时}, K_p^{\circ} = \frac{(P_{\text{NO}_2}/p^{\circ})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^{\circ})} = \frac{(2\alpha/1+\alpha)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$= \frac{4 \times 0.544^2}{1-0.544^2} = 1.681 \quad (13')$$

$$\Delta_r G_m^{\circ} = -RT \ln K_p^{\circ} = -8.314 \times 333 \ln 1.681 \quad (13'')$$

$$= -1438 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad (13''')$$

$$100^{\circ}\text{C时}, K_p^{\circ} = \frac{4 \times 0.892^2}{1-0.892^2} = 15.58 \quad (13''')$$

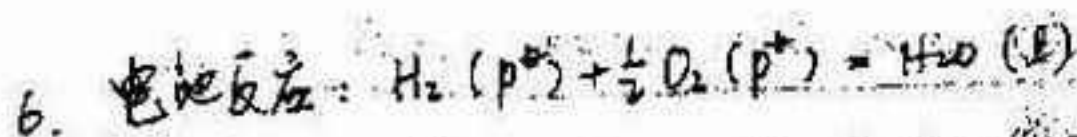
$$\Delta_r G_m^{\circ} = -8.314 \times 373 \ln 15.58 = -8515 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad (13''')$$

由于 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 间 $\Delta_r H_m^{\circ}$, $\Delta_r S_m^{\circ}$ 为常量, 由 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$\begin{cases} -1438 = \Delta_r H_m^{\circ} - 333 \Delta_r S_m^{\circ} \\ -8515 = \Delta_r H_m^{\circ} - 373 \Delta_r S_m^{\circ} \end{cases} \quad (23')$$

$$\text{解: } \Delta_r H_m^{\circ} = 57.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (23'')$$

$$\Delta_r S_m^{\circ} = 176.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (23''')$$



$$\Delta_r G_m^{\circ} = \Delta_f G_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.19 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} = -2EF \quad (24')$$

$$E = 1.229 \text{ (V)}$$

$$\Delta_r H_m^{\circ} = \Delta_f H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

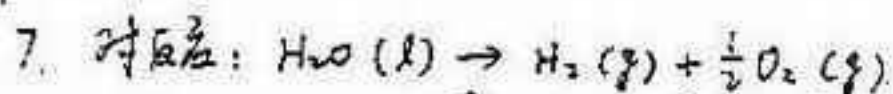
$$= T \cdot \Delta_r S_m^{\circ} + \Delta_r G_m^{\circ}$$

$$\Delta_r S_m^{\circ} = \frac{\Delta_r H_m^{\circ} - \Delta_r G_m^{\circ}}{T} = \frac{-285.84 - (-237.19)}{293} \times 10^3 \quad (13'')$$

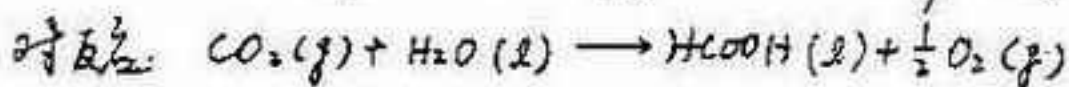
$$= -163.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (13''')$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{2F} \Delta_r S_m^{\circ} = \frac{-163.26}{2 \times 96500} = -8.46 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (13''')$$



$$E^\circ(298\text{K}) = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{2F} = \frac{T\Delta_r S_m^\circ - \Delta_r H_m^\circ}{2F} = -1.229 \text{ (V)} \quad (2\frac{1}{2})$$



$$E^\circ(298\text{K}) = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{2F} = \dots = -1.429 \text{ (V)} \quad (2\frac{1}{2})$$

(1) 以Pt为电极时, 电解H₂O需加电压 1.229 V,

而生成HCOOH时需加电压 $1.429 + \frac{0.05916}{2} \log a_{\text{HCOOH}}$

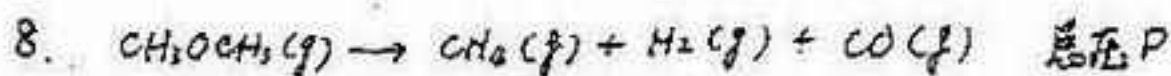
即使 $a_{\text{HCOOH}} = 10^{-5}$, 也需电压: $1.281 \text{ V} > 1.229 \text{ V}$ (1 $\frac{1}{2}$)

\therefore 总是先电解H₂O而非生成HCOOH. (1 $\frac{1}{2}$)

(2) 以铅为阴极时, 由于有氢超电势, 电解H₂O需加电压:

$$1.229 + 0.6 = 1.829 \text{ (V)} > 1.429 \text{ (V)}. \quad (1\frac{1}{2})$$

$\therefore \text{CO}_2$ 能被还原成HCOOH. (1 $\frac{1}{2}$)



t=0	P_0	0	0	0	P_0
t=t	$P_0 - P_x$	P_x	P_x	P_x	$P_0 + 2P_x$

\therefore 反应能进行完全: $P_\infty = 3P_0$,

$$\begin{aligned} \therefore P_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} &= P_0 - P_x = \frac{1}{3}P_\infty - \frac{1}{2}(P - P_0) = \frac{1}{3}P_\infty - \frac{1}{2}(P - \frac{1}{3}P_\infty) \\ &= \frac{1}{2}(P_\infty - P) \quad \dots\dots \textcircled{1} \end{aligned} \quad (2\frac{1}{2})$$

反应速率 $r = -\frac{dP_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}{dt} = k P_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}$; ①式代入:

$$\text{或 } \frac{dP}{dt} = k(P_\infty - P) \quad (1\frac{1}{2})$$

$$\text{积分: } \ln \frac{P_\infty - P_1}{P_\infty - P_2} = k(t_2 - t_1) \quad (1\frac{1}{2})$$

取: $t_1 = 390, t_2 = 777$, 则 $k = 4.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$t_1 = 777, t_2 = 1587, k = 4.53 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$t_1 = 1587, t_2 = 3155, k = 4.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

平均值: $\bar{k} = 4.43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(2分)

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{k}} = 1564 \text{ s}$

(2分)

9. 反应活化能: $E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln [2 \times 10^{17} \exp(-349000/RT)]}{dT}$
 $= 349000 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$ (1分)

由过渡态理论:

$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta_r S_m^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta_r H_m^\ddagger / RT}$ (将 $E_a = \Delta_r H_m^\ddagger + RT$ 代入) (1分)
 $= \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta_r S_m^\ddagger / R} \cdot e^{-E_a / RT}$ (1分)

代入已知量值: $k = 2 \times 10^{17} \exp(-E_a / RT)$ 作比较:

$\frac{k_B T}{h} \cdot e^{1 + \frac{\Delta_r S_m^\ddagger}{R}} = 2 \times 10^{17}$, 将 $\frac{k_B T}{h} = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 代入

$\exp[1 + \frac{\Delta_r S_m^\ddagger}{R}] = 10^4$ (2分)

$\Rightarrow \Delta_r S_m^\ddagger = 68.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (1分)

10. 水表面张力 $\gamma = 7.27 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

(2分)

$2\gamma \cos \theta / R = \rho \cdot g \cdot \Delta h$, $\theta = 0^\circ$

$\therefore R = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 时, $\Delta h = 2\gamma / \rho g = \frac{2 \times 7.27 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-3} \times 998 \times 9.81} = 0.01485 \text{ m}$ (2分)

$R = 1 \times 10^{-5} \text{ m}$ 时, $\Delta h = \frac{2 \times 7.27 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-5} \times 998 \times 9.81} = 1.485 \text{ m}$ (2分)

11. 转动配分函数 $q_r = 8\pi^2 I k_B T / h^2 \sigma$ (2分)

$= 8\pi^2 \times 32.5 \times 10^{-47} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298.15 / (6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2$
 $= 120.24$ (1分)

摩尔转动熵:

$S_{m,r} = R + R \ln q_r$ (2分)
 $= 8.314 (1 + \ln 120.24) = 48.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1分)

一、(20 分) 选择题

1. 过饱和溶液中溶质的化学势比纯溶质的化学势高低如何? ()
[A] 高 [B] 低 [C] 相等 [D] 不定
2. 过饱和溶液中溶剂的化学势比纯溶剂的化学势高低如何? ()
[A] 高 [B] 低 [C] 相等 [D] 不定
3. 某实际气体的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$, 其中 α 为大于零的常数, 当此气体经绝热向真空膨胀后, 气体的温度将如何变化? ()
[A] 升高 [B] 降低 [C] 不变 [D] 不一定
4. 1mol 理想气体在等温条件下, 经恒外压压缩至稳定, 环境和体系的熵如何变化? ()
[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] $\Delta S_{\text{体}} > 0$, $\Delta S_{\text{环}} < 0$
5. 将 0.8mol N_2 和 0.2mol O_2 混合后 (假定均为理想气体), $\Delta S_{\text{总}}$ 为何值? ()
[A] $0.42\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ [B] $0.84\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ [C] $4.18\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ [D] $4.82\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
6. 已知 25°C 时, NH_4Cl 、 NaOH 、 NaCl 的无限稀溶液摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别为 1.497×10^{-2} 、 2.487×10^{-2} 、 $1.265 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 NH_4OH 无限稀溶液摩尔电导率 Λ_m^∞ 为: ()
[A] $0.275 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [B] $2.719 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$
[C] $2.255 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [D] $5.249 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
7. 通过电动势的测定, 可以求难溶盐的活度积。今欲求 AgCl 的活度积, 则应设计的电池为: ()
[A] $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{Cl}_2(p), \text{Pt}$
[B] $\text{Pt}, \text{Cl}_2(p) | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$
[C] $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{aq}) || \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$
[D] $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$

8. 已知某复杂反应历程为 $2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, $A + C \xrightarrow{k_2} D$, 则 A 的浓度随时间的变化率为: ()

- [A] $k_1[A] - k_{-1}[B] + k_2[A][C]$ [B] $-k_1[A] + k_{-1}[B] - k_2[A][C]$
 [C] $-k_1[A]^2 + k_{-1}[B] - k_2[A][C]$ [D] $k_1[A]^2 - k_{-1}[B] + k_2[A][C]$

9. 对弯曲液面 (非平面) 所产生的附加压力 ()

- [A] 一定等于零 [B] 一定不等于零
 [C] 一定大于零 [D] 一定小于零

10. 对于电动电位 (即 ζ 电位) 的描述, 哪一点是不正确的? ()

- [A] ζ 电位表示胶粒溶剂化层界面到均匀液相内的电位
 [B] ζ 电位的绝对值总是大于热力学电位 ϕ
 [C] ζ 电位的值易随少量外加电解质而变化
 [D] 当双电层被压缩到与溶剂化层叠合时, ζ 电位以零为极限

二、(5 分) 用统计热力学的方法计算惰性气体 Xe 在标准状态下的熵值。Xe 的原子量 $M = 131.3$ 。

三、(8 分) 298K 时, 10g N_2O_4 的 $p = 2p^\ominus$, 当转变为 10g NO_2 时压强为 $0.3p^\ominus$ 。求该反应的 $\Delta_r G_{298}^\ominus$ 。(已知 298K 时, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, $K_r = 0.141$)。

四、(8 分) 已知 Hg 的冰点为 -39°C , Tl 的冰点为 303°C , Tl_2Hg 的冰点为 15°C 。将 Tl 加入 Hg 中, 使 Hg 冰点降低, 最低为 -60°C , 此时 Tl 含量为 8%, Tl 与 Tl_2Hg 的低共熔点为 0.4°C , 此时 Tl 含量 41%。

(1) 试作出 Hg-Tl 相图

(2) 有一含 Tl 35%, Hg 65% 的混合物, 加热至 300°C , 然后逐渐冷却, 说明冷却至 -80°C 过程中的相变化。(Hg 的原子量 200.1, Tl 的原子量 204.4)

五、(8 分) (11) 蒸汽压与温度的关系式为

$$\lg p (\text{mmHg}) = -\frac{834.1}{T} + 1.750 \lg T - 0.008375T + 5.323$$

计算其在正常沸点 (-103.9°C) 时的蒸发热。

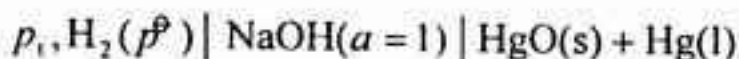
六、(7分) 求证: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

七、(8分) 1 mol 理想气体在 27°C 时从 $2p^\ominus$ 可逆膨胀至 p^\ominus , 求 ΔA 和 ΔG 。(A 为亥姆霍兹自由能, G 为吉布斯自由能),

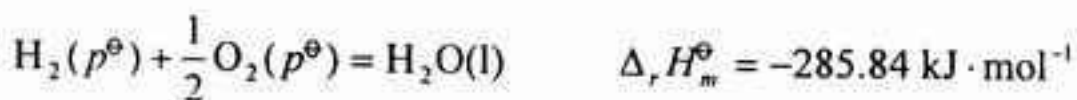
八、(7分) 用界面移动法测定 H^+ 离子的迁移率(淌度)时, 在 750 秒内, 界面移动了 $4.0 \times 10^{-2} m$, 迁移管两极之间的距离为 $9.6 \times 10^{-2} m$, 电位差为 16.0V, 设电场是均匀的, 求 H^+ 离子的迁移率。

九、(8分) 由下列数据计算 $HgO(s)$ 在 298.15K(25°C) 时的分解压。

(1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265V$



(2) 298.15K, p^\ominus 时,



(3) 298.15K, 下列各物质的摩尔熵值 (S_m^\ominus) 为

物质	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	130.59	205.03	69.94

十、(7分) 某一级反应在 340 K 时完成 20% 需时 3.20 min, 而在 300K 时, 同样完成 20% 需时 12.6 min, 试计算该反应的实验活化能。

十一、(7分) 已知水的表面张力与温度的关系为

$$\gamma = (113.88 - 0.14 T) \times 10^{-3} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1},$$

温度 T 的单位为 K, 283.15 K 时, 可逆拉伸水膜使表面积增加 $1.0 \times 10^{-4} m^2$, 求过程的 W , Q , ΔU , ΔH , ΔS 和 ΔA 。

十二、(7分) 在稀砷酸溶液中通过入过量 H_2S 制备硫化砷溶胶,

(1) 写出胶团结构式, 注明紧密层和扩散层

(2) 该胶粒的电泳方向应朝向哪个电极

(3) 下述电解质, 哪一个对硫化砷溶胶的聚沉力更强些?



《物理化学答案》

一、(20 分)

1. (A) 2. (B) 3. (C) 4. (B) 5. (C)
6. (B) 7. (C) 8. (C) 9. (B) 10. (B)

二、(5 分) $\frac{H^\ominus - H_0^\ominus}{T} = \frac{5}{2}R = 4.968$

$$-\frac{G^\ominus - H_0^\ominus}{T} = 6.8635 \lg M + 11.4392 \lg T - 7.2820$$

$$C_p^\ominus = \frac{5}{2}R = 4.968 \quad (2 \text{ 分})$$

$$S^\ominus = 6.8635 \lg M + 11.4392 \lg T - 2.3140 \quad (\text{平动}) \quad (3 \text{ 分})$$

得 $40.54 \times 4.184 = 169.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

三、(8 分)

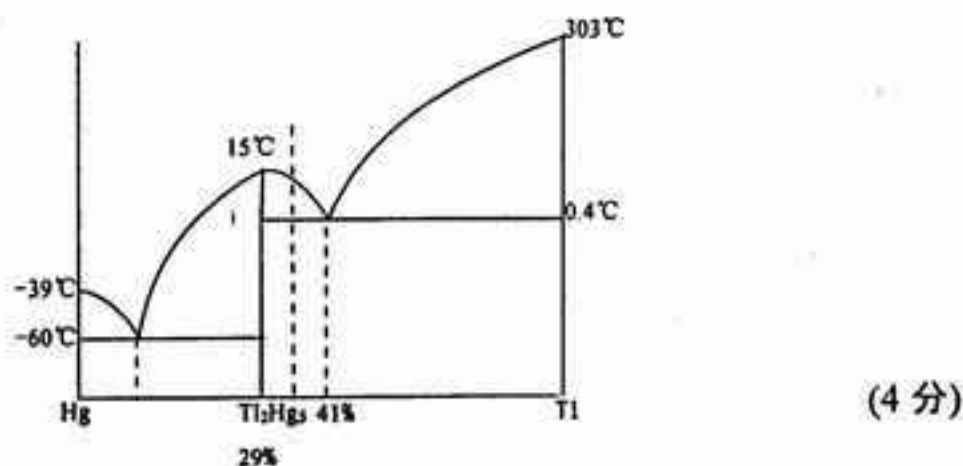
$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln K_p + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= -1.987 \times 298.1 \times 2.303 \lg 0.141 + 1.987 \times 298.1 \times 2.303 \lg \frac{0.3^2}{2} \quad (4 \text{ 分}) \end{aligned}$$

$$= 1161 - 1837 = -676 \text{ Cal}$$

$$\frac{10}{92.0} \times (-676) = -73.5 \text{ Cal} = -307.5 \text{ J} \quad (4 \text{ 分})$$

四、(8 分)

(1)



五、(8分) $\frac{d \ln p}{dT} = 2.303 \frac{834.13}{T^2} + \frac{1.75}{T} = -8.357 \times 10^{-3} \times 2.303$

克-克方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ $\Delta H = a + bT + cT^2$

得 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{a}{RT^2} + \frac{b}{RT} + \frac{c}{R}$ (4分)

得 $a = 2.303 \times 834.1R$, $b = 1.75R$, $c = -8.375 \times 10^{-3} \times 2.303R$

$$\Delta H = 3817 + 3.4773T - 0.03832T^2$$

$\therefore (\Delta H)_{-103.9} = 3817 + 3.4773 \times 169.3 - 0.03832 \times 169.3^2$ (4分)

$$= 3307 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 13836 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

六、(7分)

$\therefore C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ (3分)

$\therefore \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p$ (4分)

$$= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

七、(8分)

$$\Delta A = - \int S dT - \int p dV$$

恒 T 时 $\Delta A = - \int_{p_1}^{p_2} p dV = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{d p}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$

$$= 8.314 \times 300 \times 2.303 \times \lg \frac{1}{2} = -1729 \text{ J}$$
 (4分)

$$\Delta G = - \int S dT + \int V dp$$

恒 T 时 $\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = -1729 \text{ J}$ (4分)

2001 年招收攻读硕士学位研究生入学试卷

八、(7分) 设 γ_{H^+} 为 H^+ 离子的运动速率, U_{H^+} 为 H^+ 离子的迁移率 (淌度),

$$\frac{dE}{dl} \text{ 为电位梯度, 则有 } \gamma_{H^+} = U_{H^+} \frac{dE}{dl} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{于是 } U_{H^+} = \frac{\gamma_{H^+}}{\frac{dE}{dl}} = \frac{4.0 \times 10^{-2}}{\frac{750}{16.0}} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

九、(8分)

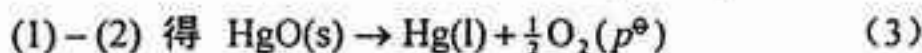


$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -2E F - 2 \times 0.9625 \times 96485 = -178.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$



$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(2) &= S_m^\ominus(H_2O) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(O_2) - S_m^\ominus(H_2) \\ &= 69.94 - \frac{1}{2} \times 205.3 - 130.59 = -163.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(2) &= \Delta_r H_m^\ominus(2) - T \Delta_r S_m^\ominus(2) \\ &= -285.84 \times 10^3 - 298.15 \times (-163.3) = -237.15 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(3) &= \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) \\ &= -178.8 \times 10^3 - (-237.15 \times 10^3) = 58.35 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -RT \ln K_f^\ominus = -RT \ln K_p = -RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\ln \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} = -\frac{2\Delta_r G_m^\ominus(3)}{RT} = -\frac{2 \times 58.35 \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = -47.08,$$

$$p_{O_2} = 3.576 \times 10^{-21} p^\ominus = 3.62 \times 10^{-16} \text{ Pa}$$

十、(7分)



$$t=0 \quad a \quad 0$$

$$t=t \quad [A] \quad a-[A]$$

$$[A] = ae^{-k_1 t}, \quad \frac{[A]}{a} = e^{-k_1 t}$$

温度不同时, $\frac{[A]}{a} = 20\%$, 则有 $e^{-k_1^{(1)}t_1} = e^{-k_1^{(2)}t_2}$ (3 分)

$$k_1^{(1)}t_1 = k_1^{(2)}t_2, \quad \frac{k_1^{(2)}}{k_1^{(1)}} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{12.6}{3.20} = 3.9375$$

$$\ln \frac{k_1^{(2)}}{k_1^{(1)}} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1},$$

$$E_a = R \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_1}{t_2}$$

$$= 8.314 \times \frac{340 \times 300}{340 - 300} \times \ln 3.9375 = 29.06 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

十一、(7 分)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA$$

等温等压组成不变时

$$\begin{aligned} \Delta G &= \gamma \Delta A = (113.88 - 0.14T) \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-4} \\ &= (113.88 - 0.14 \times 283.15) \times 10^{-7} = 74.24 \times 10^{-7} \text{ J} \end{aligned}$$

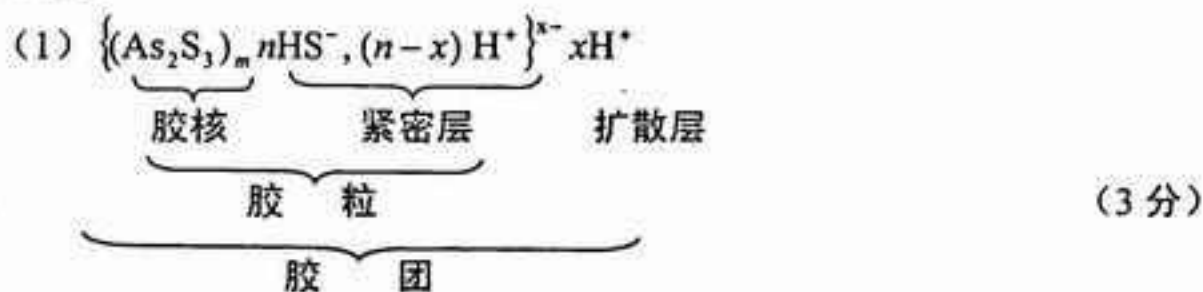
$$W = -\Delta G = -74.24 \times 10^{-7} \text{ J}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0.14 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 113.88 \times 10^{-7} \text{ J}, \quad \Delta U = \Delta H = 113.88 \times 10^{-7} \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta G = 74.24 \times 10^{-7} \text{ J}, \quad Q = \Delta U + W = 39.64 \times 10^{-7} \text{ J} \quad (4 \text{ 分})$$

十二、(7 分)



(2) 电泳方向朝向正极。 (2 分)

(3) MgSO_4 的聚沉能力更强些。 (2 分)



试题名称:

物理化学

可以使用计算器

一、选择题 (20 分)

1. 苯在一刚性绝热容器中燃烧, $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$ ()
(A) $\Delta U = 0$ $\Delta H < 0$ $Q = 0$ (B) $\Delta U = 0$ $\Delta H > 0$ $W = 0$
(C) $\Delta U = 0$ $\Delta H = 0$ $Q = 0$ (D) $\Delta U \neq 0$ $\Delta H \neq 0$ $Q = 0$
2. 对于一定量理想气体, 下列过程不可能发生的是 ()
(A) 等温绝热膨胀 (B) 等压绝热膨胀 (C) 吸热而温度不变 (D) 吸热而体积缩小
3. 在封闭体系的 $S-T$ 图中, 通过某点可以分别作出等容线和等压线, 其斜率分别为
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = x \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = y$$

则在该点两曲线的斜率的关系是 ()
(A) $x < y$ (B) $x = y$ (C) $x > y$ (D) 无固定关系
4. 恒温时, B 溶解于 A 形成溶液, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度如何变化? ()
(A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不一定
5. 在平动、转动、振动运动对热力学函数的贡献中, 下述关系式中哪一个是错误的? ()
(A) $F_r = G_r$ (B) $U_v = H_v$ (C) $C_{v,v} = C_{p,v}$ (D) $C_{p,r} = C_{v,r}$
6. 400K 时, 液体 A 的蒸气压为 $4 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 液体 B 的蒸气压为 $6 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。二者组成理想液体混合物。当达气—液平衡时, 在溶液中 A 的摩尔分数为 0.6, 则在气相中 B 的摩尔分数为 ()
(A) 0.31 (B) 0.40 (C) 0.50 (D) 0.60
7. 反应 $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ 在 600°C , 100kPa 下达到化学平衡。当 $p = 5000 \text{ kPa}$ 时, 各气体的逸系数为:
 $r(CO_2) = 1.90$, $r(H_2) = 1.10$, $r(CO) = 1.23$, $r(H_2O) = 0.77$
则平衡点 ()
(A) 向右移动 (B) 不移动 (C) 向左移动 (D) 不能确定



中国科学院—中国科学技术大学
2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

8. 对临界胶束浓度 (CMC) 说法不正确的是 ()
(A) CMC 是形成胶束的最低浓度 (B) 在 CMC 前后溶液的表面张力有显著变化
(C) 在 CMC 前后溶液的电导值变化显著 (D) 达到 CMC 以后溶液的表面张力不再有明显变化
9. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液的离子强度为 ()
(A) 6.0×10^{-3} (B) 5.0×10^{-3} (C) 4.5×10^{-3} (D) 3.00×10^{-3}
10. 反应 $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$ 的速率在温度升高时反而下降, 这是因为 ()
(A) 该反应是一个光化学反应 (B) 该反应催化剂的活性随温度升高而下降
(C) 速控步骤前的快速平衡步骤放热显著 (D) 这是一个放热的复杂反应

二、(8 分) 已知反应:

- (1) $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}, \Delta H = +105 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$
(2) $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl(g)}, \Delta H = +250 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$
(3) $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na(s)}, \longrightarrow 2\text{NaCl(s)}, \Delta H = -411 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$
(4) $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}, \Delta U = 493 \text{ kJ} \quad (0 \text{ K})$
(5) $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}, \Delta U = -766 \text{ kJ} \quad (0 \text{ K})$
(6) $\text{NaCl(s)}(0\text{K}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}, \Delta H = 100 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$
(7) $\text{Na(g)}(0\text{K}) + \text{Cl(g)}(0\text{K}) \longrightarrow \text{Na(g)}(291\text{K}) + \text{Cl(g)}(291\text{K}) \quad \Delta H = 12.1 \text{ kJ}$

求氯原子的电子亲和势, 即

- (8) $\text{Cl(g)} + \text{e} \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ 的 $-\Delta U(0\text{K})$

三、(6 分) 计算 1 摩尔苯的过冷液体在 -5°C , p^\ominus 时凝固过程的 $\Delta_r S$ 和 $\Delta_r G$ 。已知 -5°C 时固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 $0.0225 p^\ominus$ 和 $0.0264 p^\ominus$, -5°C 、 p^\ominus 时苯的摩尔熔化热为 $9860 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

四、(6 分) 298K 、 p^\ominus 下, Zn 和 CuSO_4 溶液的置换反应在可逆电池中进行, 做电功 $W=200\text{kJ}$, 放热 $Q=-6\text{kJ}$ 。求该反应的 $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r A$ 和 $\Delta_r G$ 。(反应前后体积变化可忽略)



中国科学院—中国科学技术大学

2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

五、(5 分) 由 N 个粒子组成的热力学体系，其粒子的两个能级为 $\varepsilon_1 = 0$ 和 $\varepsilon_2 = \varepsilon$ ，相应的简并度为 g_1 和 g_2 。

(1) 试写出该粒子的配分函数

(2) 假设 $g_1 = g_2 = 1$ 和 $\bar{v} = 1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ ，该体系在

(a) 0K 时 (b) 100K 时 (c) ∞ K 时 n_2/n_1 比值各为多少?

六、(8 分) Au 和 Sb 分别在 1333K 和 903K 时熔化；二者形成一种化合物 AuSb_2 在 1073K 有一不相合熔点，600K 时该化合物与 Sb 形成低共熔混合物。(1) 试画出符合上述数据的简单相图，并标出所有相区的组成；(2) 画出含 50%(wt)Au 之熔融物的步冷曲线。

(Au 原子量 197, Sb 原子量 122)

七 (8 分) 已知气相反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 的标准平衡常数 K_c^\ominus 与 T 的函数关系为：

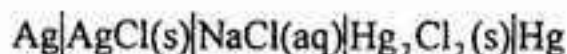
$$\log K_c^\ominus = 10373/T + 2.222 \log T - 14.585$$

上述反应可视为理想气体反应。

(1) 求该反应在 1000K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r U_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(2) 1000K 时, $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下若有 SO_2 , O_2 , SO_3 的混合气体, 其中 SO_2 占 20%(vol), O_2 占 20%(vol), 试判断在此条件下反应的方向如何?

八、(7 分) 计算以下电池在 298K 时的电动势和温度系数：



已知标准生成焓和标准熵如下表：

	Ag(s)	Hg(l)	AgCl(s)	Hg ₂ Cl ₂ (s)
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-127.03	-264.93
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	42.70	77.40	96.11	195.8

九、(7 分) 某溶液中含有 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ 和 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH}=4.0$, 该溶液在 298K 用光滑的 Pt 片作为电极。试问当阴极电势达 -0.30V 时, 阴极上发生什么反应? 这时溶液中残余 Cu^{2+} 的浓度为多少? 已知 H_2 在光滑 Pt 片和 Cu 片上的超电势分别为 0.1V 和 0.2V, $\phi^\ominus_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.7628 \text{ V}$, $\phi^\ominus_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = -0.337 \text{ V}$ 。假设不考虑其活度系数的影响, 且溶液中 H^+ 浓度均一。



中国科学院—中国科学技术大学
2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

十、(8 分) 反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 正逆反应均为一级, K 为平衡常数, T 为热力学温度, k_1, k_{-1} 的单位为 s^{-1} 。已知在数值上:

$$\lg k_1 = -\frac{2000}{T} + 4.0$$

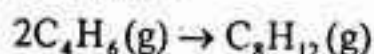
$$\lg K = \frac{2000}{T} - 4.0$$

反应开始时, $[A]_0 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[B]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

试计算: (1) 逆反应的活化能 $E_{-1} = ?$

(2) 400K 下, 反应平衡时 A 和 B 的浓度。

十一、(6 分) 由实验得知, 丁二烯的二聚作用:



在 440~660K 的温度范围内的速率常数为:

$$k = 9.2 \times 10^9 \exp(-99.12/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

已知: 玻尔兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

请计算该反应在 600K 的活化熵 $\Delta^\ddagger S_m^\circ$

十二、(5 分) 某表面活性剂的稀溶液, 表面张力随浓度的增加而线性下降, 当表面活性剂的浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 表面张力下降了 $3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 计算表面吸附量 Γ_2 , 设温度为 298K。

十三、(6 分) 在 298K 下, 一半透膜内, 有 0.1 dm^3 的很稀盐酸水溶液, 其中溶有 $1.3 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的一元大分子酸, 假设它完全解离。膜外是 0.1 dm^3 的纯水, 达到渗透平衡时, 膜外 $\text{pH}=3.26$ 。由膜内外 H^+ 浓差引起的膜电位为 34.9mV。假设溶液为理想溶液, 试计算:

(a) 膜内的 pH 值 (b) 该大分子物的摩尔质量。

试题名称：物理化学

一、每题 2 分

1. (B); 2. (D); 3. (A); 4. (A); 5. (D); 6. (C); 7. (C); 8. (B); 9. (A); 10. (C)

二、(8) = (3) - (1) - $\frac{1}{2}$ (2) + (7) - (6) - (4) - (5) 得 $-\Delta U(0K) = +456 \text{ kJ}$ (8 分)

三、 $\Delta G_3 = nRT \ln(p_2 / p_1) = -356.4 \text{ J}$ (3 分)

$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T = -35.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (3 分)

四、 $W = 200 \text{ kJ}$

$\Delta_r U = Q - W = -206 \text{ kJ}$ (1 分)

$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(pV) = -206 \text{ kJ}$ (1 分)

$\Delta_r S = Q_R / T = -20.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (2 分)

$\Delta_r A = \Delta_r U - T\Delta_r S = -200 \text{ kJ}$ (1 分)

$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -200 \text{ kJ}$ (1 分)

五、(1) $q = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / kT) = g_1 + g_2 \times \exp(-\varepsilon / kT)$ (1 分)

(2) $n_2 / n_1 = (g_2 / g_1) \times \exp(-\varepsilon / kT)$ 式中

$(-\varepsilon / kT) = -h\nu / kT = -hc\bar{\nu} / kT$ (1 分)

$\therefore n_2 / n_1 = \exp[-hc\bar{\nu} / kT] = \exp[-143.98 / kT]$

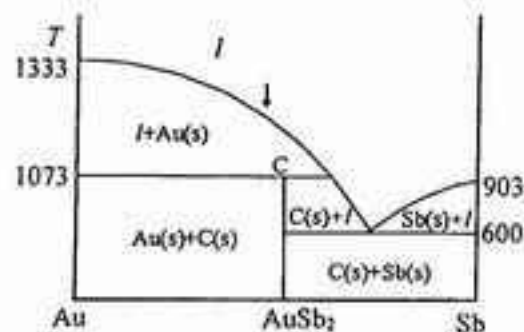
(a) $T = 0 \text{ K}$ 时, $n_2 / n_1 = \exp[-\infty] = 0$ (1 分)

(b) $T = 100 \text{ K}$ 时, $n_2 / n_1 = \exp[-143.98 / 100] = 0.2370$ (1 分)

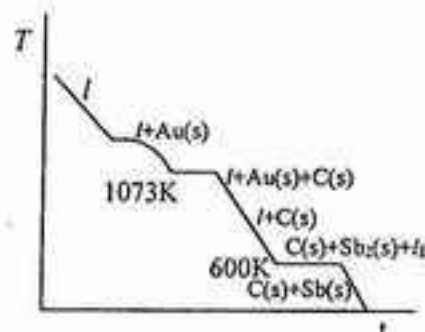
(c) $T = \infty \text{ K}$ 时, $n_2 / n_1 = \exp[-0] = 1$ (1 分)

六、绘图 (8 分)

相区名称 (4 分)



步冷曲线 (4 分)



七、(1)

$$K_c^\ominus = K_p^\ominus (CRT/p^\ominus) \text{ 将此式代入 } K_c^\ominus \text{ 与 } T \text{ 的关系式, 得 } 1000\text{K 时 } K_p^\ominus = 3.42 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = -10.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -RT^2 (d \ln K_p^\ominus / dT) = -1.884 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \gamma_B RT = -180.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$(2) \because Q_p = 22.5 \quad \therefore Q_p > K_p^\ominus \text{ 故反应向左进行} \quad (2 \text{ 分})$$

八、电池反应: $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus[\text{AgCl(s)}] + \Delta_f H_m^\ominus[\text{Hg(l)}] - \Delta_f H_m^\ominus[\text{Ag(s)}] - \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\ominus[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})] \\ &= 5.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus[\text{AgCl(s)}] + S_m^\ominus[\text{Hg(l)}] - S_m^\ominus[\text{Ag(s)}] - \frac{1}{2} S_m^\ominus[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})] \\ &= 32.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus = -4.37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = 0.045 \text{ V} \quad (1 \text{ 分})$$

$$(\partial E / \partial T)_p = \frac{1}{zF} \Delta_r S_m^\ominus, \quad T = 298\text{K 时}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 3.41 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

九、 $\phi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = \phi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^\ominus = -0.7628 < -0.30 \text{ V} \quad \therefore \text{Zn 不会析出}$

$$\phi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = \phi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\ominus = 0.3378 \text{ V} > -0.30 \text{ V} \quad \therefore \text{Cu 已析出,} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{残液中: } [\text{Cu}^{2+}]: \phi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = \phi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Cu}^{2+}] = -0.30$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2.919 \times 10^{-22} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \text{ 完全析出} \quad (2 \text{ 分})$$

当 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 在阴极几乎全部析出时, 阳极反应:



$$\text{阳极有 } 2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 的 } \text{H}^+ \text{ 产生, } [\text{H}^+] = 2 + 10^{-4} \approx 2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\phi_{(\text{H}^+, \text{H}_2, \text{析出})} = \phi_{(\text{H}^+, \text{H}_2, \text{平})} - \eta(0.2) = -0.1822 \text{ V} > -0.30 \text{ V} \quad (1 \text{ 分})$$

$\therefore \text{H}_2$ 也在阳极析出。

十、(1)

$$\lg K = \lg k_1 / k_{-1} = \frac{2000}{T} - 4.0$$

$$\lg k_1 = -\frac{2000}{T} + 4.0$$

$$\Rightarrow \lg k_{-1} = \frac{4000}{T} + 8.0, \text{ 设 } \ln k_{-1} = -\frac{E_{-1}}{RT} + \ln A \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_{-1} = 2.303R \times 4000 = 76.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 平衡时: $k_1([A]_0 - x_e) = k_{-1}([B]_0 + x_e)$

$$x_e = \frac{k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0}{k_1 + k_{-1}} = 0.45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2 \text{ 分})$$

$$[A]_e = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[B]_e = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2 \text{ 分})$$

十一、

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S_m^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT}\right), E_a = RT^2 - \frac{d \ln k}{dT} = 99.12 \text{ kJ/mol} \quad (2 \text{ 分})$$

$$= \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot e^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2 \text{ 分})$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot e^2 = 9.2 \times 10^9 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 9.2 \times 10^6 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\Rightarrow \Delta_r S_m^\circ = -76.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

十二、

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da} = -\frac{10^{-4}}{8.314 \times 298} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\Delta a} = 1.21 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \quad (5 \text{ 分})$$

十三、

$$(1) E(\text{膜}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{\text{内}}}{[H^+]_{\text{外}}}$$

$$\text{或: } E(\text{膜}) = 005916 (\text{pH}_{\text{外}} - \text{pH}_{\text{内}}) \Rightarrow \text{pH}_{\text{内}} = 2.67 \quad (3 \text{ 分})$$

$$(2) [H^+]_{\text{内}}[Cl^-]_{\text{内}} = [H^+]_{\text{外}}[Cl^-]_{\text{外}}$$

可求得膜内大分子的起始浓度 C_1

$$\text{而 } C_1 = \frac{0.0013}{0.1 \text{ M}} \Rightarrow M = 6.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$



中国科学院 - 中国科学技术大学

2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (允许用计算器)

一、选择题 (共 5 题 10 分)

1. (2 分)

理想气体在恒定外压 p^* 下, 从 10 dm^3 膨胀到 16 dm^3 , 同时吸热 126 J , 计算此气体的 ΔU 。

- (A) -284 J (B) 842 J (C) -482 J (D) 482 J

2. (2 分)

下列宏观过程:

- (1) p^* , 273 K 下冰融化为水
(2) 电流通过金属发热
(3) 往车胎内打气
(4) 水在 101325 Pa , 373 K 下蒸发

可看作可逆过程的是:

- (A) (1),(4) (B) (2),(3) (C) (1),(3) (D) (2),(4)

3. (2 分)

298 K 时两个级数相同的反应 I、II, 活化能 $E_1 = E_2$, 若速率常数 $k_1 = 10k_2$, 则两反应之活化熵相差:

- (A) $0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $190 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. (2 分)

有人在不同 pH 的条件下, 测定出牛的血清蛋白在水溶液中的电泳速度, 结果如下:

pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30	7.00
泳速/ $(\mu\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V})$	0.50	0.18	-0.25	-0.65	-0.90	-1.25

由此实验数据可知:

- (A) 该蛋白的等电点 $\text{pH} > 7.00$
(B) 该蛋白的等电点 $\text{pH} < 4.20$
(C) 该蛋白的等电点 $\text{pH} < 7.00$
(D) 从上述实验数据不能确定等电点范围

5. (2 分)

吸附理论主要用来描述:

- (A) 均相催化 (B) 多相催化 (C) 酸碱催化 (D) 酶催化

二、填空题 (共 13 题 30 分)

6. (2 分)

理想气体等温 ($T = 300 \text{ K}$) 膨胀过程中从热源吸热 600 J , 所做的功仅是变到相同终态时最大功的 $1/10$, 则体系的熵变 $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

7. (2 分)

在 300 K 时, 48.98 dm^3 的理想气体从 100 kPa 变到 500 kPa, 体系的吉布斯自由能变化为 _____ kJ。

8. (4 分)

从微观角度而言, 熵具有统计意义, 它是体系 _____ 的一种量度。熵值小的状态对应于 _____ 的状态。在隔离体系中, 自 _____ 的状态向 _____ 的状态变化, 是自发性变化的方向, 这就是热力学第二定律的本质。

9. (3 分)

A、B 二组分形成下列各体系时, B 物质的亨利常数 $k_{B,B}$ 与其饱和蒸气压 p_B^* 相比, 应该是:

(1) 当 A、B 形成理想液态混合物时, $k_{B,B}$ _____ p_B^*

(2) 当 A、B 形成一般正偏差体系时, $k_{B,B}$ _____ p_B^*

(3) 当 A、B 形成一般负偏差体系时, $k_{B,B}$ _____ p_B^*

(填 >, =, <)

10. (2 分)

水的三相点和冰点的区别在于:

三相点是指: _____;

冰点是指: _____。

11. (2 分)

由等体积的 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KI}$ 和 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 溶液制备的 AgI 溶胶, 分别加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaNO_3 , MgSO_4 和 FeCl_3 时, 其聚沉值最小者是 _____。

12. (2 分)

超电势测量采用的是三电极体系, 即研究电极、辅助电极和参比电极, 其中辅助电极的作用是 _____, 参比电极的作用是 _____。

13. (2 分)

将反应 $\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{K}(\text{Hg})(a_{\text{am}})$ 设计成电池的表示式为:

_____。

14. (2 分)

德拜-休克尔极限公式为 _____。

适用条件是 _____。

15. (2 分)

用 NH_4VO_3 和浓 HCl 作用, 可制得稳定的 V_2O_5 溶胶, 其胶团结构是:

_____。

16. (2 分)

CH_2CO 光照射分解为 C_2H_4 及 CO , 当吸收光强 $I_a = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 且 $\phi(\text{C}_2\text{H}_4) = 1$, $\phi(\text{CO}) = 2$, 则 15.2 min 内产品的物质的量 $n(\text{CO}) = \underline{\hspace{2cm}}$, $n(\text{C}_2\text{H}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

17. (3 分)

在 298 K 时, 正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图, 其斜率为 $-0.103 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 正丁醇在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的表面超额 Γ 为:

_____。

18. (2 分)

25°C 时, 水的表面张力为 $0.07197 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 将一玻璃管插入水中, 水面上升 5 cm, 此毛细管半径为 _____, (水的密度为 $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 重力加速度为 $9.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, 接触角为 0°)

三、计算题 (共 10 题 100 分)

19. (10 分)

已知甲醇在 -10°C ~ 80°C 范围内蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{mmHg}) = 8.802 - 2001\text{K}/T$$

根据我国法定计量单位的要求, 毫米汞柱已被废除。

(1) 请将该式中压力单位改用 Pa 表示, 并将常用对数改用自然对数表示, 正确写出甲醇的蒸气压与温度关系的表达式。

(2) 试计算在此温度区间甲醇的蒸发热。

20. (10 分)

p° , 298 K 时, 乙醇(l)的 $\Delta_f H_m^\circ = -1366.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\circ$ 分别为 -393.5 和 $-285.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出乙醇燃烧反应以及 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成反应的热化学方程式。

(2) 计算 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的标准摩尔生成热。

(3) 若 $2.0 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 在氧弹中燃烧, 其热效应 Q_V 为多少?

21. (10 分)

汞在熔点(234.28 K)时的熔化热为 $2.367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 若液体汞和过冷液体汞的摩尔定压热容均等于 $28.28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算 1 mol 223.15 K 的液体汞在绝热等压情况下析出固体汞时体系的熵变为若干?

22. (10 分)

O_2 的 $\Theta = 2239 \text{ K}$, I_2 的 $\Theta = 307 \text{ K}$, 问什么温度时两者有相同的热容?(不考虑电子的贡献)

23. (10 分)

在 333.15 K, 水(A)和有机物(B)混合形成两个液层。A 层中, 含有机物物质的质量分数为 $x_B = 0.17$, B 层中含水的质量分数为 $x_A = 0.045$, 视两层均为理想溶液, 求此混合体系的气相总压及气相组成。已知 333.15 K 时, $p_A^\circ = 19.97 \text{ kPa}$, $p_B^\circ = 40.00 \text{ kPa}$, 有机物的摩尔质量为 $M_B = 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的摩尔质量为 $M_A = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

24. (10 分)

298 K 时, 用铂电极电解 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 (不考虑活度系数):

(1) 计算理论分解电压

(2) 若两电极面积均为 1 cm^2 , 电解液电阻为 100Ω , H_2 和 O_2 的超电势 η (V) 与电流密度 j ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的关系分别为

$$\eta_{\text{H}_2} = 0.472 + 0.118 \lg j$$

$$\eta_{\text{O}_2} = 1.062 + 0.118 \lg j$$

问当通过的电流为 1 mA 时, 外加电压为若干? 已知: $\phi^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$ 。

25. (10 分)

某一气相热分解反应 $A(g) \longrightarrow B(g) + C(g)$, 其反应的半衰期与起始压力成反比, 且测有如下数据: 967 K 时, $k = 0.135 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 起始压力为 39.2 kPa, 求反应的 $t_{1/2}$ 。若 1030 K 时, 其 $k = 0.842 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 求反应活化能及指前因子。

26. (10 分)

298 K 时, 有下列电池:

$\text{Pt}, \text{Cl}_2(p^\circ) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 试求:

- (1) 电池的电动势;
- (2) 电动势温度系数和有 1 mol 电子电量可逆输出时的热效应;
- (3) AgCl(s) 的分解压。

已知 $\Delta_f H_m^\circ(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag(s) , AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值 S_m° 分别为: 42.70, 96.11 和 $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

28. (10 分)

$\text{CHCl}_3(\text{g})$ 在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式, 在 298 K 时当 $\text{CHCl}_3(\text{g})$ 的压力为 5.2 kPa 及 13.5 kPa 时, 平衡吸附量分别为 $0.0692 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $0.0826 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (已换算成标准状态), 求:

- (1) CHCl_3 在活性炭上的吸附系数 a ;
- (2) 活性炭的饱和容量 G_∞ ;
- (3) 若 CHCl_3 分子的截面积 $A_c = 32 \times 10^{-28} \text{ m}^2$, 求活性炭的比表面积。

29. (10 分)

某一球形胶体粒子, 20°C 时扩散系数为 $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 求胶粒的半径及摩尔胶团质量。已知胶粒密度为 $1334 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水粘度系数为 $0.0011 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

四、问答题 (共 1 题 10 分)

30. (10 分)

一个平衡体系如图所示, 其中半透膜 aa' 只能允许 $\text{O}_2(\text{g})$ 通过, bb' 既不允许多 $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 通过, 也不允许多 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 通过。

b		a
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\text{N}_2(\text{g})$		
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Ca(s)}, \text{CaO(s)}$	HCl(g)
b'		a'

- (1) 体系的组分数为几?
- (2) 体系有几相? 并指出相态;
- (3) 写出所有平衡条件;
- (4) 求体系的自由度。

中国科学院 & 中国科学技术大学
2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称: 物理化学

一、选择题 (共 5 题 10 分)

1. 2 分 (C) 2. 2 分 (A) 3. 2 分 (C) 4. 2 分 (C) 5. 2 分 (B)

二、填空题 (共 13 题 30 分)

6. 2 分 [答] 20

7. 2 分 [答] 7.88

8. 4 分 [答] 微观状态数 比较有序 比较有序 比较无序

9. 3 分 [答] (1) = (2) > (3) <

10. 2 分 [答] (1) 纯水的气、液、固三相平衡的温度和压力有确定值,

(2) 水的固液平衡温度与压力有关。

通常所指的水的冰点是指暴露在空气中的水。在外压为 101325 Pa 时的固液平衡温度。

11. 2 分 [答] FeCl_3

12. 2 分 [答] 提供电流, 使研究电极极化; 测量研究电极的超电势值。

13. 2 分 [答] $\text{Hg(l)}|\text{HgO(s)}||\text{KOH(aq)}||\text{K(Hg)}(\alpha_m)$

14. 2 分 [答] $(\lg \gamma = -A z_1^2 I^{1/2})$ 极稀溶液

15. 2 分 [答] $[(\text{V}_2\text{O}_7)_n \cdot n\text{VO}_3^-, (n-x)\text{NH}_4^+]^x \cdot x\text{NH}_4^+$

16. 2 分 [答] $8.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$, $4.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$

17. 3 分 [答] $4.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 18. 2 分 [答] $r = \frac{2\gamma}{\rho g h} = 0.03 \text{ cm}$

三、计算题 (共 10 题 100 分)

19. 10 分 [答] (1) 欲把压力单位由 mmHg 改为 Pa, 应将公式改成

$$\lg(p/\text{Pa}) = 8.802 + \lg(101325/760) - 2001\text{K}/T$$

$$\text{即 } \lg(p/\text{Pa}) = 10.927 - 2001\text{K}/T$$

(5 分)

将上式两端乘以 2.303, 变为自然对数, 即

$$\ln(p/\text{Pa}) = 2.303 \times (10.927 - 2001\text{K}/T) = 25.165 - 4608\text{K}/T$$

(2 分)

(2) 将上式与克-克方程的不定积分式 $\ln(p/\text{Pa}) = B - \Delta_{\text{vap}}H_m/(RT)$

进行比较, 即得:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = (4608\text{K})R = 38.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

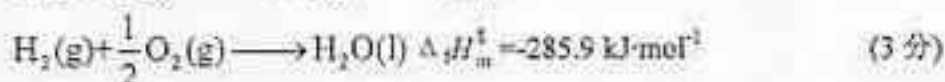
(3 分)

中国科学院 & 中国科学技术大学
2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

20. 10 分

[答] (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_c H_m^\ominus = -1366.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



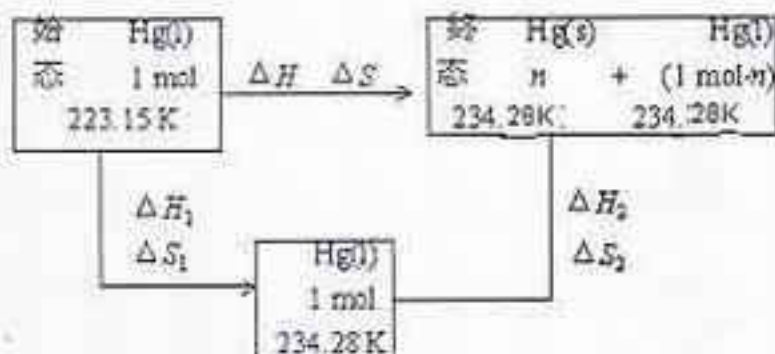
$$(2) \Delta_c H_m^\ominus = -1366.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$\text{得 } \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$(3) Q_r = Q_p - \Delta nRT = 2\Delta_c H_m^\ominus + 2RT = -2728.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

21. 10 分

[答] 设 223.15 K 的液体汞在绝热情况下析出固体汞的物质的量为 n , 设计过程如下:



(2 分)

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= C_p(l) \times \Delta T \\ &= 1 \text{ mol} \times 28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (234.28 - 223.15) \text{ K} \\ &= 314.8 \text{ J} \end{aligned}$$

(2 分)

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= -n \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = -n(2.367 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -2.367 \times 10^3 n \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2 分)

$$\text{因为 } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\text{所以 } 314.8 \text{ J} + (-2.367 \times 10^3 n \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0$$

(2 分)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln(T_2/T_1) + \Delta H_2/T_2 \\ &= 1 \text{ mol} \times 28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(234.28 \text{ K}/223.15 \text{ K}) \\ &\quad + (-0.1330 \text{ mol} \times 2.367 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})/234.28 \text{ K} \\ &= 3.28 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2 分)

22. 10 分

[答] 若平动和转动经典处理, 不考虑 O_2 的电子激发态, 这样两者 C_V 的不同只是振动引起, 选振动基态为能量零点时,

$$U_{v,m} = Lh\nu[\exp(\Theta/T) - 1] \quad (4 \text{ 分})$$

$$C_{v,m}(v) = (\partial U_{v,m} / \partial T)_{v,N} = R(\Theta/T)^2 \exp(\Theta/T) / [\exp(\Theta/T) - 1]^2 \quad (4 \text{ 分})$$

中国科学院 & 中国科学技术大学

2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

由于两者 Θ_v 不同,故不可能在某一个 T 有相同的 $C_{v,m}(v)$ 。但当 $T \rightarrow \infty$,
 $\exp(\Theta_v/T) \approx 1 + \Theta_v/T$ 时, $C_{v,m}(v) \rightarrow R$, 即温度很高时两者有相同的
 $C_{v,m}(v)$ 。(2 分)

23. 10 分

[答] $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 52.17 \text{ kPa}$ (6 分)

$y_A = p_A^* x_A / p = 0.366$ (2 分)

$y_B = 1 - y_A = 0.634$ (2 分)

24. 10 分

[答]

$E_{\text{net}} = E = E^\ominus = \phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - \phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1.229 \text{ V}$ (5 分)

$E_{\text{net}} = E_{\text{net}} + IR + \eta_a + \eta_c = 2.155 \text{ V}$ (5 分)

25. 10 分

[答] $t_{\frac{1}{2}} = 1/kc_0 = RT/kp_0 = 1519 \text{ s}$ (4 分)

$E_a = R [T_2 T_1 / (T_2 - T_1)] \ln(k_2 / k_1) = 240.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4 分)

$A = k \exp(E_a/RT) = 1.34 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (2 分)

26. 10 分

[答] 电池反应为:



(1) $E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{zF}$

$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2 分)

得 $E = -1.105 \text{ V}$

(2) $Q_r = T \Delta_r S_m^\ominus = 2.042 \times 10^4 \text{ J}$ (2 分)

$(\frac{\partial E}{\partial T})_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ (2 分)

(3) $\ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04; \quad K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}; \quad (\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus})^{\frac{1}{2}} = K_p^\ominus$

$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-33} \text{ Pa}$ (3 分)

27. 10 分

中国科学院 & 中国科学技术大学
2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

[答] (1), (2) $\frac{G}{G_{\infty}} = \frac{ap}{1+ap}$ (2 分)

$$\frac{0.0692}{G_{\infty}} = \frac{5200a}{1+5200a}$$

$$\frac{0.0826}{G_{\infty}} = \frac{13\,500a}{1+13\,500a}$$

以上两式联立解得 $a = 5.36 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

$$G_{\infty} = 0.0940 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

$$(3) A_{\infty} = \frac{G_{\infty} L}{V(\text{STP})} A_2 = \frac{0.0940 \times 6.02 \times 10^{23}}{0.0224} \times 30 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 7.58 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

28. 10 分

[答]

(1) 根据公式: $D = RT / (L \cdot 6\pi\eta r)$ 得

$$r = RT / (L \cdot D \cdot 6\pi\eta) = 2.8 \times 10^{-8} \text{ m} \quad (5 \text{ 分})$$

$$(2) M = (4/3)\pi r^3 \rho \cdot L = 73.8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 1 题 10 分)

29. 10 分

[答] (1) $C = 6 - 1 = 5$ (1 分)

(2) 共有六相 Ca(s) , CaO(s) , $\text{O}_2(\text{g})$

$\text{O}_2(\text{g}) + \text{HCl(g)}$ 混合气, $\text{H}_2\text{O(g)} + \text{N}_2(\text{g})$ 混合气, $\text{H}_2\text{O(l)}$ (2 分)

(3) 化学平衡 $\text{Ca(s)} + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{CaO(s)}$

相平衡 $\text{H}_2\text{O(l)} = \text{H}_2\text{O(g)}$

浓度 $p(\text{O}_2)_{\text{左}} = p(\text{O}_2)_{\text{右}}$ (2 分)

温度 $T_1 = T_2 = T_3 = T$

$$(4) f = C - \Phi + 4 = 5 - 6 + 4 = 3 \quad (1 \text{ 分})$$

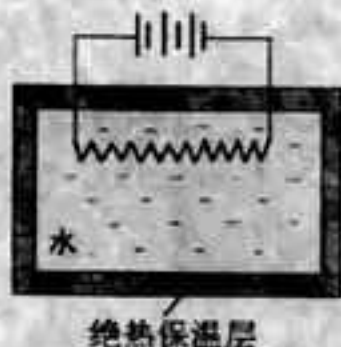


试题名称: 物理化学 (可以使用计算器)

一、选择题 (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分) (答在答题纸上):

1. 如图, 在绝热盛水容器中, 浸有电阻丝, 通以电流一段时间, 若以电阻丝为体系, 则上述过程的 Q 、 W 和体系的 ΔU 值的符号为:

- (A) $W=0, Q<0, \Delta U<0$
- (B) $W<0, Q<0, \Delta U>0$
- (C) $W=0, Q>0, \Delta U>0$
- (D) $W<0, Q=0, \Delta U>0$



2. 1mol , 373.15K , p^\ominus 下的水经下列两个不同过程达到 373.15K , p^\ominus 下的水汽: (1) 等温等压可逆蒸发; (2) 向真空蒸发。则(1)、(2)两个不同过程中功和热的关系为:

- (A) $W_1>W_2, Q_1>Q_2$
- (B) $W_1<W_2, Q_1<Q_2$
- (C) $W_1=W_2, Q_1=Q_2$
- (D) $W_1>W_2, Q_1<Q_2$

3. 对于下列四种表述

- (1) 因为 $\Delta H=Q_p$, 所以只有等压过程才有 ΔH
- (2) 因为 $\Delta H=Q_p$, 所以 Q_p 也具有状态函数的性质
- (3) 公式 $\Delta H=Q_p$ 只适用于封闭体系
- (4) 对于封闭体系经历一个不作非体积功的等压过程, 其热量 Q_p 只取决于体系的始态和终态

上述诸结论中正确的是:

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

4. 下列诸过程可应用公式: $dU=(C_p-nR)dT$ 进行计算的是:

- (A) 实际气体等压可逆冷却
- (B) 恒容搅拌某液体以升高温度
- (C) 理想气体绝热可逆膨胀
- (D) 量热弹中的燃烧过程

5. 对于一定量的理想气体, 下列过程:

- (1) 对外作功, 同时放热
- (2) 体积不变, 而温度上升, 并且是绝热过程、无非体积功
- (3) 恒压下绝热膨胀
- (4) 恒温下绝热膨胀

可能发生的是:

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

6. 某化学反应在恒压、绝热和只作体积功的条件下进行, 体系的温度由 T_1 升高到 T_2 , 则此过程的焓变 ΔH

- (A) 小于零
- (B) 等于零
- (C) 大于零
- (D) 不能确定

7. 人在室内休息时, 大约每天要吃 0.2 kg 的脂肪 (摄取的能量约为 4000 kJ)。假定这些能量全部不储存在体内, 为了维持体温不变, 这些能量全部变为热使汗水蒸发。已知室温下水的蒸发热为 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则每天需喝水

- (A) 0.5 kg
- (B) 1.0 kg
- (C) 1.6 kg
- (D) 3.0 kg

8. 从统计热力学的观点看, 理想气体封闭体系在有用功 $W_f = 0$ 、体积不变的情况下吸热时, 体系中粒子:

- (A) 能级提高, 且各能级上的粒子分布数发生变化
- (B) 能级提高, 但各能级上的粒子分布数不变
- (C) 能级不变, 但能级上的粒子分布数发生变化
- (D) 能级不变, 且各能级上的粒子分布数不变

9. 某气体的状态方程为: $P = f(V)T$, $f(V)$ 仅表示体积 V 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

10. 关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是:

- (A) 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零
- (B) 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量
- (C) 除偏摩尔吉布斯 (Gibbs) 自由能外, 其它偏摩尔量都不等于化学势
- (D) 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式

11. 对于服从玻尔兹曼分布定律的体系, 其分布规律为:

- (A) 能量最低的量子状态上的粒子数最多
- (B) 第一激发能级上的粒子数最多
- (C) 视体系的具体条件而定
- (D) 以上三答案都不对

12. 在 N 个 NO 分子组成的晶体中, 每个分子都有两种可能的排列方式, 即 NO 和 ON, 也可将晶体视为 NO 和 ON 的混合物, 在温度为 0 K 时该体系的熵值为: (k_B 为玻尔兹曼常数)

- (A) $S_0 = 0$
- (B) $S_0 = k_B \ln 2$
- (C) $S_0 = N k_B \ln 2$
- (D) $S_0 = 2 k_B \ln N$

13. 已知 CO 的转动惯量 $I = 1.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$, 则 CO 的转动特征温度为:
- (A) 0.36 K
(B) 2.78 K
(C) $2.78 \times 10^7 \text{ K}$
(D) 5.56 K
14. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域和离域粒子体系都相同的是:
- (A) G, F, S
(B) U, H, S
(C) U, H, C_v
(D) H, G, C_v
15. 已知 $\text{I}_2(\text{g})$ 的基本振动频率 $\tilde{\nu} = 21420 \text{ m}^{-1}$, 则 $\text{I}_2(\text{g})$ 的振动特征温度 Θ^* 为:
- (A) $2.13 \times 10^{-14} \text{ K}$
(B) $1.03 \times 10^{-8} \text{ K}$
(C) 308.5 K
(D) $3.23 \times 10^{-3} \text{ K}$
16. 一个体积为 V, 粒子质量为 m 的离域子体系, 其最低平动能和其相邻能级的间隔是:
- (A) $h^2/(8mV^{2/3})$
(B) $3h^2/(8mV^{2/3})$
(C) $4h^2/(8mV^{2/3})$
(D) $9h^2/(8mV^{2/3})$
17. 在 298.15K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是:
- (A) H_2
(B) CH_4
(C) NO
(D) CO_2
18. 双原子分子在温度很低时且选取振动基态能量为零, 则振动配分函数值
- (A) 等于 0
(B) 等于 1
(C) 小于 0
(D) 小于 1
19. 假设 A、B 二组分混合可以形成理想液体混合物, 则下列叙述中不正确的是:
- (A) A、B 分子之间的作用力很微弱
(B) A、B 都遵守拉乌尔定律
(C) 液体混合物的蒸气压介于 A、B 的蒸气压之间
(D) 可以用重复蒸馏的方法使 A、B 完全分离
20. 在 298K 时, A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解时遵守亨利定律, 亨利常数分别为 k_A 和 k_B , 且已知 $k_A > k_B$, 则当 A 和 B 的 (气相平衡) 压力相同时, 在一定量的该溶剂中所溶解的 A、B 量的关系为:
- (A) A 的量大于 B 的量
(B) A 的量小于 B 的量
(C) A 的量等于 B 的量
(D) A 的量与 B 的量无法比较
21. Na_2CO_3 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 常压下当将

$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 投入其水溶液中, 待达三相平衡时, 一相是 Na_2CO_3 水溶液, 一相是 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 则另一相是:

- (A) 冰
- (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- (C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

22. 某实际气体反应, 用逸度表示的平衡常数 K_f^\ominus 随下列哪些因素而变:

- (A) 体系的总压力
- (B) 催化剂
- (C) 温度
- (D) 惰性气体的量

23. 对于摩尔熵用统计方法计算了各种运动的典型值, $S_m^\ominus(\text{平})=150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 转动及振动每个自由度的值为 $S_m^\ominus(\text{转})=30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{振})=1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对于反应 $\text{A}+\text{BC}$ 生成线性过渡态时其 $\Delta^\ddagger S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的数值应为

- (A) $-147 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (B) $-148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (C) $-119 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (D) $148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

24. (1) ϕ_0 的数值主要取决于溶液中与固体呈平衡的离子浓度

(2) ζ 电势随溶剂化层中离子的浓度而改变, 少量外加电解质对 ζ 电势的数值会有显著的影响, 可以使 ζ 电势降低, 甚至反号。

- (3) 少量外加电解质对 ϕ_0 并不产生显著影响
- (4) 利用双电层和 ζ 电势的概念, 可以说明电动现象

上述对于 stern 双电层模型的表述, 正确的是:

- (A) (1)
- (B) (3)
- (C) (2)(4)
- (D) 都正确

25. 下面关于表面张力的方向叙述不正确的是

- (A) 平液面的表面张力沿着液面且与液面平行
- (B) 弯曲液面的表面张力指向曲率中心
- (C) 弯曲液面的表面张力垂直与周界限, 且与液滴的表面相切
- (D) 表面张力是沿着液体表面, 垂直作用于单位长度上的紧缩力

26. 表面活性剂具有增溶作用, 对增溶作用叙述不正确的是

- (A) 增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低
- (B) 增溶作用是一个可逆的平衡过程
- (C) 增溶作用也就是溶解作用
- (D) 增溶作用与乳化作用不同

27. 向 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 中加入少量氨水, 可制备稳定的氢氧化铁溶胶, 此时胶体粒子带电荷情况为:

- (A) 总是带正电
- (B) 在 pH 较大时带正电
- (C) 总是带负电
- (D) 在 pH 较大时带负电

28. 处于热平衡的多相接触体系 $\text{Cu} | \text{Zn} | \text{Ag} | \text{Cu}$ 是不能发电的, 其原因是

- (A) 接触各相的内电位相等
(C) 接触各相的电子化学势相等

- (B) Zn、Ag、Cu 的化学势相等
(D) 接触各相的电子逸出功相等

29. 实验测得 0°C , 压力为 9.33 kPa 时, $\text{NH}_3(\text{g})$ 在活性炭上的吸附量为 50 cm^3 (标态), 在 30°C , 若要 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的吸附量为 50 cm^3 , $\text{NH}_3(\text{g})$ 的压力应为 29.06 kPa , 则 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在活性炭上的吸附热为多少?

- (A) $26.07\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $13.12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $6.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $2.01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

30. 汞不湿润玻璃, 其密度 $\rho = 1.35 \times 10^4\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水湿润玻璃, 密度 $\rho = 0.9965 \times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 汞在内径为 $1 \times 10^{-4}\text{ m}$ 的玻璃管内下降 h_1 , 在内径为 $1 \times 10^{-3}\text{ m}$ 的玻璃管内下降 h_2 ; 水在内径为 $1 \times 10^{-4}\text{ m}$ 的玻璃管内上升 h_3 , 在内径为 $1 \times 10^{-3}\text{ m}$ 的玻璃管内上升 h_4 , 令 $h_1/h_2 = A$, $h_3/h_4 = B$, 则有:

- (A) $A > B$
(B) $A < B$
(C) $A = B$
(D) 不能确定 A 与 B 的关系

31. 电解混合电解液时, 有一种电解质可以首先析出, 它的分解电压等于下列差值中的哪一个? 式中 ϕ_{A} , ϕ_{B} 和 ϕ_{C} 分别代表电极的可逆电极电势和阴、阳极的实际析出电势。

- (A) $\phi_{\text{A}} - \phi_{\text{B}}$
(B) $\phi_{\text{A}} + \phi_{\text{B}}$
(C) $\phi_{\text{A}}(\text{最小}) - \phi_{\text{B}}(\text{最大})$
(D) $\phi_{\text{A}}(\text{最大}) - \phi_{\text{B}}(\text{最小})$

32. 下面关于附加压力的叙述正确的是

- (A) 弯曲液面附加压力的方向指向液体
(B) 弯曲液面附加压力的大小与弯曲液面的曲率半径无关
(C) 弯曲液面附加压力的方向永远指向曲率中心
(D) 液体中的小气泡和空气中的小气泡的附加压力相同

33. z_{B} , r_{B} 及 c_{B} 分别是混合电解质溶液中 B 种离子的电荷数、迁移速率及浓度, 对影响 B 离子迁移数 (t_{B}) 的下述说法哪个对?

- (A) $|z_{\text{B}}|$ 愈大, t_{B} 愈大
(B) $|z_{\text{B}}|$, r_{B} 愈大, t_{B} 愈大
(C) $|z_{\text{B}}|$, r_{B} , c_{B} 愈大, t_{B} 愈大
(D) A、B、C 均未说完全

34. 不符合 Langmuir 吸附理论的一个假设是

- (A) 单分子层吸附 (B) 吸附平衡是动态平衡
(C) 固体表面均匀 (D) 吸附分子间的作用力较大

35. 韦斯顿(Wheatstone)电桥只用于测量电解质溶液的:

- (A) 电势
(B) 电阻
(C) 离子的迁移数
(D) 电容

36. 能斯特方程中 $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$, E^{\ominus} 的物理意义是:

(A) $\frac{RT}{zF} = 0$ 时电池的电动势

(B) 参加电池反应的各物均处于标准态时的电动势

(C) $\prod_i a_i^{\nu_i} = 1$ 时的电动势

(D) 参加电池反应的各物质浓度均为 1 时的电动势

37. 在测量丙酮溴化反应速率常数的实验中, 为了方便、准确地测量反应进程, 下列哪种仪器最为合适?

(A) 电泳仪

(B) 阿贝折光仪

(C) 分光光度计

(D) 旋光仪

38. BET 公式

(A) 能用于单层的化学、物理吸附

(B) 只能用于多层物理吸附

(C) 能用于多层的化学、物理吸附

(D) 只能用于单层化学吸附

39. 恒温恒压下, 将一液体分散成小颗粒液滴, 该过程液体的熵值

(A) 增大

(B) 减小

(C) 不变

(D) 无法判定

40. 很多可燃气体在空气中发生支链反应而发生爆炸, 爆炸有一定界限, 其上限主要由于

(A) 容易发生三分子碰撞而丧失自由基

(B) 密度高而导热快

(C) 存在的杂质发挥了影响

(D) 自由基与器壁碰撞加剧

41. 外加直流电场于胶体溶液, 向某一电极定向移动的是:

(A) 胶核

(B) 胶团

(C) 胶粒

(D) 紧密层

42. 测得氧在纯净的金属 W 表面上化学吸附热为 $596.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而气态氧原子的吸附热为 $543.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氧的解离能为 $491.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则氧在 W 表面上吸附性质为:

(A) 分子吸附, 范德华力

(B) 分子吸附, 生成氢键

(C) 原子吸附, 生成共价键

(D) 原子吸附, 生成吸附配位键

43. 氢氧燃料电池的反应为 $\text{H}_2(p^\ominus) + \frac{1}{2} \text{O}_2(p^\ominus) = \text{H}_2\text{O}(l)$, 在 298 K 时, $E^\ominus = 1.229 \text{ V}$, 则电池反应的平衡常数 K^\ominus 为:

(A) 1.0

(B) 1.44×10^{20}

(C) 3.79×10^{41}

(D) 0

44. 如果臭氧 (O_3) 分解反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的反应机理是:

$\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ (1)

$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ (2)

请你指出这个反应对 O_3 而言可能是:

(A) 0 级反应

(B) 1 级反应

(C) 2 级反应

(D) 1.5 级反应

45. 298 K 时, 在下列电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(\alpha=1) || \text{CuSO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cu(s)}$ 右边溶液中通入 NH_3 , 电池电动势将:

- (A) 升高 (B) 下降
(C) 不变 (D) 无法比较

46. 极谱分析中加入大量惰性电解质的目的是:

- (A) 增加溶液电导
(B) 固定离子强度
(C) 消除迁移电流
(D) 上述几种都是

47. 设饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘汞电极的电极电势为 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 , 则 298K 时, 三者的相对大小为:

- (A) $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ (B) $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$
(C) $\varphi_2 > \varphi_1 > \varphi_3$ (D) $\varphi_3 > \varphi_1 = \varphi_2$

48. 电池反应中, 当各反应物及产物达到平衡时, 电池电动势为:

- (A) 等于零
(B) E^\ominus
(C) $(RT/zF) \ln K_s$
(D) 不一定

49. 电池在恒温、恒压及可逆情况下放电, 则其与环境的热交换为

- (A) $\Delta_r H$
(B) $T\Delta_r S$
(C) 一定为零
(D) 与 $\Delta_r H$ 与 $T\Delta_r S$ 均无关

50. 298K, 选用适当的催化剂后, 使反应活化能比未加催化剂时降低了 $8500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则二者速率常数比(k_{cat} / k_0)为

- (A) 31 (B) 61
(C) 92 (D) 4.5

二、计算题 (共 8 题, 75 分) (答在答题纸上):

1. (10 分)

373.15K、 $2 \times p^\ominus$ 的水蒸汽可以维持一段时间, 但是这是一种亚平衡态, 称作过饱和态, 它可自发地凝聚, 过程是:



求此过程 H_2O 的摩尔焓变 ΔH_m 、摩尔熵变 ΔS_m 及摩尔自由能变化 ΔG_m 。已知水的摩尔汽化热 $\Delta_v H_m^\ominus$ 为 $40.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假设水蒸汽为理想气体, 液态水是不可压缩的。

2. (10 分)

Na 在汞齐中的活度 a_2 符合: $\ln a_2 = \ln x_2 + 35.7 x_2$, x_2 为汞齐中 Na 的摩尔分数, 求 $x_2 = 0.04$ 时, 汞齐中 Hg 的活度 a_1 (汞齐中只有 Na 及 Hg)。

3. (10 分)

$\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所组成的二组分体系, 在 -21°C 时有一个低共熔点, 此时冰、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 (质量百分数) 浓度为 22.3% 的 NaCl 水溶液平衡共存。在 -9°C 时不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 分解, 生成无水 NaCl 和 27% 的 NaCl 水溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响不大 (当温度升高

时, 溶解度略有增加)。

(1) 试绘出相图, 并标出各部分存在的相态;

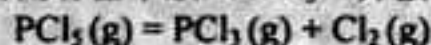
(2) 若有 1000 克 28% 的 NaCl 溶液, 由 160°C 冷却到 -10°C, 问此过程中最多能析出多少纯 NaCl?

(3) 以海水 (含 2.5% NaCl) 制取淡水, 问冷却到何温度时析出淡水最多?

已知: 原子量 Cl: 35.5, Na: 23.0。

4. (10 分)

在密闭容器中放入 PCl_5 , 并按下式分解:



(1) 在 $T = 403 \text{ K}$ 时, 体系的压力是否有定值?

(2) 在 $T = 403 \text{ K}$, 总压力为 101325 Pa 时, 实验测得混合气的密度为 $4.800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 计算反应在 403 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(3) 若总压力仍维持在 101325 Pa 而其中 $0.5 \times 101325 \text{ Pa}$ 是惰性气体 Ar, 求此时 PCl_5 的离解度 α' 。

已知: 原子量 Cl: 35.5, P: 31.0, 气体为理想气体。

5. (10 分)

反应 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{Br}^- \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, 298 K 平衡常数 $K = 0.37$, $k_2 = 6.3 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 求:

(1) 正向反应速率常数 k_2 ;

(2) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ 溶液中正向反应的速率常数 k'_2 。

6. (10 分)

对于遵守 Michaelis 历程的酶催化反应, 实验测得不同底物浓度 $[\text{S}]$ 时之反应速率 r , 今取其中二组数据如下:

$10^3 [\text{S}] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^4 r / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
2.0	13
20.0	38

当酶的初浓度 $[\text{E}]_0 = 2.0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $M_E = 50 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 请计算米氏常数 K_m , 最大反速率 r_m 和 k_2 ($\text{ES} \xrightarrow{k_1} \text{E} + \text{P}$)。

7. (5 分)

用同一根毛细管测定液体上升的高度, 结果 33.24% (体积分数) 乙醇水溶液仅是纯水的 47.4%, 已知 $\gamma(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\rho_0(\text{H}_2\text{O}) = 0.9982 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}) = 0.9614 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求乙醇水溶液的表面张力 (298 K)。

8. (10 分)

电池 $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 在 298 K 时, $E = 1.015 \text{ V}$, 已知 $(\partial E / \partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$,

$\phi^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$ 。

(1) 写出电池反应 (2 个电子得失)

(2) 求反应的平衡常数

(3) 求 ZnCl_2 的 γ_\pm

(4) 若该反应在恒压反应釜中进行, 不作其它功, 求热效应为多少?

(5) 若反应在可逆电池中进行, 热效应为多少?

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称: 物理化学

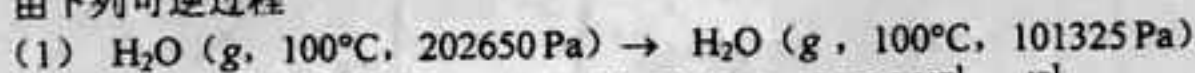
一、选择题: (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分)

- 1、B, 2、A, 3、B, 4、C, 5、A, 6、B, 7、C, 8、C, 9、A, 10、B
11、A, 12、C, 13、B, 14、C, 15、C, 16、B, 17、D, 18、B, 19、A, 20、B
21、D, 22、C, 23、B, 24、D, 25、B, 26、C, 27、A, 28、C, 29、A, 30、C,
31、C, 32、C, 33、D, 34、D, 35、B, 36、B, 37、C, 38、B, 39、A, 40、A,
41、C, 42、D, 43、C, 44、B, 45、B, 46、C, 47、B, 48、A, 49、B, 50、A

二、计算题: (共 8 小题, 75 分)

1. (10 分)

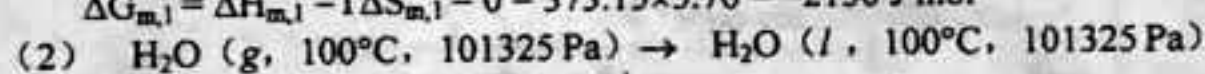
由下列可逆过程



$$\Delta H_{m,1} = 0 \text{ (理想气体)}, \Delta S_{m,1} = R \ln(V_2/V_1) = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{m,1} = \Delta H_{m,1} - T \Delta S_{m,1} = 0 - 373.15 \times 5.76 = -2150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3 分)

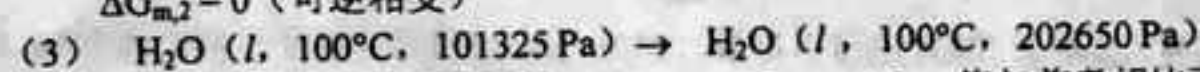


$$\Delta H_{m,2} = -\Delta_v H_m^\ominus = -40600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,2} = -\Delta_v H_m^\ominus / T = -40600 / 373.15 = -108.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{m,2} = 0 \text{ (可逆相变)}$$

(2 分)



恒温下液体加压, 体积不变, $\Delta H_{m,3}$ 、 $\Delta S_{m,3}$ 、 $\Delta G_{m,3}$ 值与前者相比可忽略。(2 分)

所以: $\Delta H_m = \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} = -40600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta S_m = \Delta S_{m,1} + \Delta S_{m,2} = 5.76 - 108.8 = -103.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} = -2150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3 分)

2. (10 分) 已知: $\ln a_2 = \ln x_2 + 35.7 x_2$

$$d \ln a_2 = d \ln x_2 + 35.7 dx_2 = dx_2/x_2 + 35.7 dx_2$$

$$= d(1-x_1)/x_2 + 35.7 d(1-x_1)$$

$$= -dx_1/x_2 - 35.7 dx_1$$

(2 分)

因为 $x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0$

所以 $d \ln a_1 = -(x_2/x_1) d \ln a_2$

(2 分)

$$= -(x_2/x_1) [-dx_1/x_2 - 35.7 dx_1]$$

(2 分)

$$\int d \ln a_1 = \int \frac{dx_1}{x_1} + 35.7 \int \frac{1-x_1}{x_1} dx_1$$

$$\ln a_1 = \ln x_1 + 35.7(\ln x_1 - x_1) + C$$

$$= 36.7 \ln x_1 - 35.7 x_1 + C$$

当 $a_1 = 1$ 时, $x_1 = 1$, 代入上式: 积分常数: $C = 35.7$

所以: $\ln a_1 = 36.7 \ln x_1 - 35.7 x_1 + 35.7 = 36.7 \ln x_1 + 35.7(1-x_1)$

(2 分)

将 $x_1 = 1 - x_2 = 1 - 0.04 = 0.96$ 代入上式:

$$\ln a_1 = 36.7 \ln 0.96 + 35.7(1-0.96) = -0.07017$$

$$a_1 = 0.932$$

(2 分)

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

3. (10 分)

(1) 不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 中 NaCl 的质量分数为:

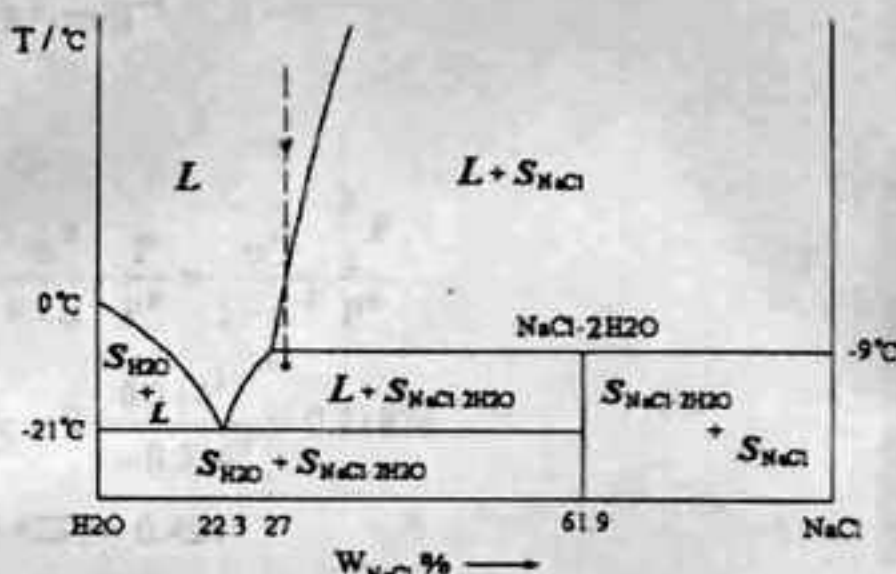
$$W(\text{NaCl})/W(\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 58.5/94.5 = 0.619$$

-21°C 时有三相平衡线 (无水 NaCl 、不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 22.3% 的 NaCl 水溶液);

-9°C 时有三相平衡线 (无水 NaCl 、不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 27% 的 NaCl 水溶液);

绘制相图如下:

(5 分)



(2) 1000 克 28% 的 NaCl 溶液冷却到 -10°C , 最多可析出 NaCl 为 W_{NaCl} 克:

$$W_L \times (28 - 27) = W_{\text{NaCl}} \times (100 - 28), \quad W_L = 1000 - W_{\text{NaCl}}$$

$$\Rightarrow W_{\text{NaCl}} = 13.7 \text{ 克}$$

(4 分)

(3) -21°C 时析出淡水最多.

(1 分)

4. (10 分)

(1) 该体系中: $\Phi=1$, $S=3$, $R=1$, $R'=1$, $\Rightarrow C=1$

(2 分)

$f^* = C - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$, 即体系的压力不为定值.

(1 分)

(2) 设初始为 1 mol PCl_5 , 则:



平衡时: $(1-\alpha)$ α α 体系总量: $(1+\alpha)$ mol

组分分压: $P(1-\alpha)/(1+\alpha)$ $P\alpha/(1+\alpha)$ $P\alpha/(1+\alpha)$

总质量为 PCl_5 的摩尔质量: $M(\text{PCl}_5)$, 则由理想气体:

$$PV = nRT = (1+\alpha)RT \quad \dots(1)$$

(1 分)

$$\rho = \frac{M(\text{PCl}_5)}{V} \quad \dots(2)$$

(1) \times (2) 得:

$$1+\alpha = \frac{P \cdot M(\text{PCl}_5)}{RT\rho} = \frac{101325 \times 208.5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 403 \times 4.8} = 1.314 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Rightarrow \alpha = 0.314 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K_p^\ominus = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{P \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \frac{1}{P^\ominus} \right] = -RT \ln \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^\ominus} \right) \\ &= -8.314 \times 403 \times \ln \left(\frac{0.314^2}{1-0.314^2} \frac{P^\ominus}{P^\ominus} \right) = 7414.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分}) \\ &\approx 7.415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3)

$$\begin{aligned}K_p^\ominus &= \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^\ominus} = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} \frac{\frac{1}{2}P}{P^\ominus} \\ \Rightarrow \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} &= 2 \frac{0.314^2}{1-0.314^2} = 0.21876 \quad (2 \text{ 分}) \\ \Rightarrow \alpha' &= 0.4237 \approx 0.424\end{aligned}$$

5. (10 分)

(1) $K = k_2/k_{-2}$

所以 $k_2 = Kk_{-2} = 2.3 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (2 分)

(2) $\lg k = \lg k_0 + 2z_A z_B A I^{1/2}$, k_0 为无限稀释溶液的速率常数,

设 $k_2 = k_0$ 则 $\lg k_2' = \lg k_2 + 2z_A z_B A I^{1/2}$ (3 分)

$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (3 分)

得 $k_2' = 2.5 \times 10^{-7} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (2 分)

6. (10 分)

$r = r_m[S]/(K(M) + [S])$, $r^{-1} = r_m^{-1} + (K(M)/r_m)[S]^{-1}$ ——(1)

将实验数据代入(1)式 求得 $(K(M)/r_m) = 11.2 \text{ s}$ (3 分)

再从(1)式 求 $r_m^{-1} = 2092 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}$
 $r_m = 4.78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (3 分)

$K(M) = 11.2 r_m = 5.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2 分)

$k_2 = r_m/[E]_0 = [4.78 \times 10^{-4}/(2/50000)] \text{ s}^{-1} = 12.0 \text{ s}^{-1}$ (2 分)

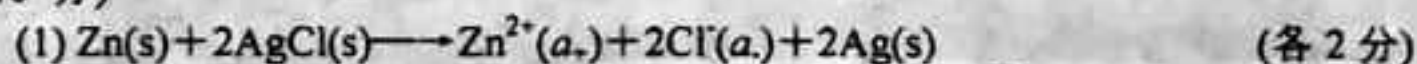
7. (5 分)

据 $h = 2\gamma/(\rho R'g)$ 可得 $h_1/h_0 = \gamma_1 \rho_0/(\gamma_0 \rho_1)$

$\gamma = h_1 \rho_1 \gamma_0/(h_0 \rho_0) = 33.21 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

中国科学院 & 中国科学技术大学
2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

8. (10 分)



(2) $\ln K_s = [2 E^{\ominus} F / (RT)]$, $E^{\ominus} = 0.985 \text{ V}$, $K_s = 2.1 \times 10^{33}$

(3) $E = E^{\ominus} - RT / (2F) \times \ln(\text{a}_+ \cdot \text{a}_-^2)$

$$1.015 \text{ V} = 0.985 \text{ V} - RT / (2F) \times \ln[0.555(2 \times 0.555)^2 \gamma_{\pm}^3]$$

$$\gamma_{\pm} = 0.520$$

(4) $Q_p = \Delta H = -zEF + zFT(\partial E / \partial T)_p = -219.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(5) $Q_R = zFT(\partial E / \partial T)_p = -23.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

一、选择题 (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分) (答在答题纸上):

1. 恒容下, 一定量的理想气体, 当温度升高时内能将
(A) 降低
(B) 增加
(C) 不变
(D) 增加、减少不能确定
2. 在一容器中装有水, 水中通一电阻丝, 由蓄电池供电, 通电后水及电阻丝的温度均有提高, 今以水和电阻丝为体系, 其余为环境, 则有:
(A) $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$
(B) $Q < 0, W < 0, \Delta U > 0$
(C) $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0$
(D) $Q > 0, W < 0, \Delta U > 0$
3. 有一真空瓶子, 通过阀门和大气隔离, 当阀门打开时, 大气进入瓶内, 此时瓶内气体的温度将:
(A) 升高
(B) 降低
(C) 不变
(D) 不能确定
4. “封闭体系恒压过程中体系吸收的热量 Q_p 等于其焓的增量 ΔH ”, 这种说法
(A) 正确
(B) 需增加无非体积功的条件
(C) 需增加可逆过程的条件
(D) 需增加可逆过程与无非体积功的条件
5. 1mol 理想气体经历可逆绝热过程, 功的计算有下列几种, 其中哪一种是错误的
(A) $C_v(T_1 - T_2)$
(B) $C_p(T_1 - T_2)$
(C) $(P_1V_1 - P_2V_2)/(\gamma - 1)$
(D) $R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1)$
6. 在 100°C 和 25°C 之间工作的热机, 其最大效率为:
(A) 100%
(B) 75%
(C) 25%
(D) 20%
7. 反应(1): $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H_m^\circ = 179.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
反应(2): $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}); \Delta_r H_m^\circ = -107.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
反应(3): $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}); \Delta_r H_m^\circ = -44.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
反应(4): $\text{CS}_2(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}); \Delta_r H_m^\circ = -897.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
其中热效应 $|Q_p| > |Q_v|$ 的反应是

- (A) (1), (4)
- (B) (1), (2)
- (C) (1), (3)
- (D) (4), (3)

8. 石墨(C)和金刚石(C)在 25°C、101325 Pa 下的标准燃烧热分别为 $-393.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则金刚石的标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$

- (A) $-393.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (B) $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (C) $-1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (D) $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

9. 一定量的理想气体从同一初态分别经历: (1)等温可逆膨胀; (2)绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1, V_2 , 则

- (A) $V_1 > V_2$
- (B) $V_1 < V_2$
- (C) $V_1 = V_2$
- (D) 无法确定

10. 理想气体等温过程的 ΔF

- (A) $> \Delta G$
- (B) $< \Delta G$
- (C) $= \Delta G$
- (D) 无法确定

11. A、B、C 三种物质组成的溶液, 物质 C 的偏摩尔量为:

- (A) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n_C}\right)_{T, P, n_A, n_B}$
- (B) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)_{T, P, n_A, n_B}$
- (C) $\left(\frac{\partial F}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B, n_C}$
- (D) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_C}\right)_{S, P, n_A, n_B}$

12. 玻尔兹曼分布

- (A) 是最概然分布, 但不是平衡分布
- (B) 是平衡分布, 但不是最概然分布
- (C) 既是最概然分布, 又是平衡分布
- (D) 既不是最概然分布, 也不是平衡分布

13. 有 6 个独立的定位粒子, 分布在三个能量为 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 的能级上, 能级非简并, 各能级上的分布数依次为 $N_0=3, N_1=2, N_2=1$, 则此种分布的微观状态数在下列表示式中哪一种是错误的:

- (A) $P_6^3 P_3^2 P_1^1$
- (B) $C_6^3 C_3^2 C_1^1$
- (C) $6!/(3!2!1!)$
- (D) $\{6!/[3!(6-3)!]\} \cdot \{3!/[2!(3-2)!]\} \cdot \{1!/[1!(1-1)!]\}$

14. 关于配分函数, 下面哪一点是不正确的:

- (A) 粒子的配分函数是一个粒子所有可能状态的玻尔兹曼因子之和
- (B) 并不是所有配分函数都无量纲
- (C) 粒子的配分函数只有在独立粒子体系中才有意义
- (D) 只有平动配分函数才与体系的压力有关

15. 2 mol CO_2 分子的转动能 U_r 为:

- (A) $(1/2)RT$
- (B) RT
- (C) $(3/2)RT$
- (D) $2RT$

16. 双原子分子以平衡位置为能量零点, 则其振动的零点能等于

- (A) $k_B T$
- (B) $(1/2) k_B T$
- (C) $h\nu$
- (D) $(1/2)h\nu$

17. 三维平动子的平动能 $\varepsilon_t = 6h^2/(8mV^{2/3})$, 能级的简并度为:

- (A) 1
- (B) 3
- (C) 6
- (D) 0

18. 忽略 CO 和 N_2 的振动运动对熵的贡献差别。CO 和 N_2 的摩尔熵的大小关系为:

- (A) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$
- (B) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$
- (C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$
- (D) 无法确定

19. 对于理想的液体混合物:

- (A) $\Delta_{\text{mix}} H = 0, \Delta_{\text{mix}} S = 0$
- (B) $\Delta_{\text{mix}} H = 0, \Delta_{\text{mix}} G = 0$
- (C) $\Delta_{\text{mix}} V = 0, \Delta_{\text{mix}} H = 0$
- (D) $\Delta_{\text{mix}} V = 0, \Delta_{\text{mix}} S = 0$

20. 主要取决于溶解在溶液中粒子的数目, 而不取决于这些粒子的性质的特性叫:

- (A) 一般特性
- (B) 依数性特性
- (C) 各向同性特性
- (D) 等电子特性

21. 已知 A 和 B 可构成固熔体。在 A 中, 若加入 B 可使 A 的熔点提高, 则 B 在此固熔体中的含量必 _____ B 在液相中的含量。

- (A) 大于
- (B) 小于
- (C) 等于
- (D) 不能确定

22. 在 101325 Pa 的压力下, I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡 (无固态碘的存在), 则该体系的自由度为:

- (A) $f^* = 0$

(B) $f^{\circ} = 1$

(C) $f^{\circ} = 2$

(D) $f^{\circ} = 3$

23. 在等温等压下, 当反应的 $\Delta_r G_m^{\circ} = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 该反应能否进行?

(A) 能正向自发进行

(B) 能逆向自发进行

(C) 不能判断

(D) 不能进行

24. 表面压的单位是:

(A) $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

(B) $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$

(C) $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

(D) $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

25. 两个活化能不相同的反应, 如 $E_2 < E_1$, 且都在相同的升温区间内升温, 则:

(A) $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$

(B) $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$

(C) $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$

(D) $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

26. $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$ 中的 $[\eta]$ 是:

(A) 无限稀溶液的粘度

(B) 相对粘度

(C) 增比粘度

(D) 特性粘度

27. 已知某气体 A 在催化剂上的吸附活化能 E_a 与覆盖度 θ 的关系如下 $E_a = E_a^0 + r\theta$, r 为常数, 则其吸附速率服从下列那种方程式?

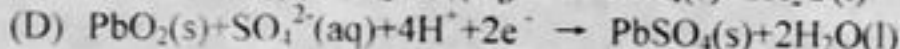
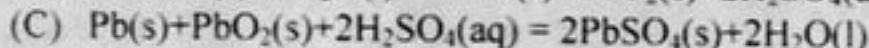
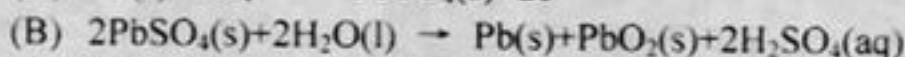
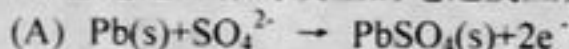
(A) Langmuir 速率方程式

(B) Elovich 速率方程式

(C) Kwan 速率方程式

(D) 以上 A、B、C 皆可

28. 铅蓄电池工作时发生的电池反应为:



29. 反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 在温度 T 时的速率方程为 $d[\text{B}]/dt = k_B[\text{A}]$, 则此反应的半衰期为:

(A) $\ln 2/k_B$

(B) $2 \ln 2/k_B$

(C) $k_B \ln 2$

(D) $2k_B \ln 2$

30. 298 K 时, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaAc 溶液的离子平均活度系数分别为 $\gamma_{\pm,1}$ 和 $\gamma_{\pm,2}$, 则有

- (A) $\gamma_{\pm 1} = \gamma_{\pm 2}$ (B) $\gamma_{\pm 1} > \gamma_{\pm 2}$
(C) $\gamma_{\pm 1} < \gamma_{\pm 2}$ (D) $\gamma_{\pm 1} \geq \gamma_{\pm 2}$

31. 在大分子溶液中加入大量的电解质,使其发生聚沉的现象称为盐析,产生盐析的主要原因是:
(A) 电解质离子强烈的水化作用使大分子去水化
(B) 降低了动电电位
(C) 由于电解质的加入,使大分子溶液处于等电点
(D) 动电电位的降低和去水化作用的综合效应
32. 等温下,决定电极-溶液界面处电位差的主要因素为:
(A) 电极表面状态
(B) 溶液中相关离子的活度
(C) 电极和溶液的接触面积
(D) 电极的本性和溶液中相关离子的浓度
33. 反应 $A + BC \rightarrow AB + C$ 的焓变 $\Delta_r H_m > 0$, A, C 是自由基, $\epsilon_{AB}, \epsilon_{BC}$ 是分子 AB, BC 的摩尔键焓。以下哪个关系式可以近似估算该反应的活化能 E_a ?
(A) $0.055\epsilon_{AB}$ (B) $0.055\epsilon_{AB} + \Delta_r H_m$
(C) $0.055\epsilon_{BC}$ (D) $0.055\epsilon_{BC} - \Delta_r H_m$
34. 实验室的真空烘箱上接一压力真空表。若该表头指示值为 99.75 kPa, 则烘箱内的实际压力为多少?(设实验室气压为 101.33 kPa)
(A) 201.08 kPa
(B) 101.33 kPa
(C) 99.75 kPa
(D) 1.58 kPa
35. 混合等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液,得到一溶胶体系, 分别加入 (1) MgSO_4 ; (2) CaCl_2 ; (3) Na_2SO_4 , 则其聚沉能力大小是:
(A) (1) > (2) > (3)
(B) (2) > (1) > (3)
(C) (3) > (1) > (2)
(D) (3) > (2) > (1)
36. 下列科学家中提出了强电解质完全解离理论的是:
(A) Arrhenius (B) Ostwald
(C) Debye and Huckel (D) Lewis
37. 两液体 A 和 B 表面张力 $\gamma_A = \gamma_B$, 密度 $\rho_A = 2\rho_B$, 一毛细管插入 A 中液面上升 2.0 cm, 插入 B 中液面上升多少?(假定两液体皆完全润湿管壁)
(A) 1.0 cm (B) 2.0 cm
(C) 4.0 cm (D) 5.0 cm
38. 电池短路时:
(A) 电池的电动势趋于零
(B) 电池所做电功要小于可逆放电时的功
(C) 这时反应的热效应 $Q_p = \Delta_r H_m$
(D) 瞬间可作极大电功
39. 电解熔融 NaCl 时, 用 10 A 的电流通电 5 min, 能产生多少金属钠? ($M(\text{Na}) = 23$)

(A) 0.715 g
(C) 23 g

(B) 2.545 g
(D) 2.08 g

40. 质量摩尔浓度为 m 的 Na_3PO_4 溶液, 平均活度系数为 γ_{\pm} , 则电解质的活度为:

- (A) $a_{\text{B}} = 4(m/m^{\ominus})^4 (\gamma_{\pm})^4$
(B) $a_{\text{B}} = 4(m/m^{\ominus}) (\gamma_{\pm})^4$
(C) $a_{\text{B}} = 27(m/m^{\ominus})^4 (\gamma_{\pm})^4$
(D) $a_{\text{B}} = 27(m/m^{\ominus}) (\gamma_{\pm})^4$

41. AgCl 在以下溶液中溶解度递增次序为:

- (a) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaNO}_3$ (b) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ (c) H_2O
(d) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (e) $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaBr}$

- (A) (a) < (b) < (c) < (d) < (e)
(B) (b) < (c) < (a) < (d) < (e)
(C) (c) < (a) < (b) < (e) < (d)
(D) (c) < (b) < (a) < (e) < (d)

42. 把细长不渗水的两张纸条平行地放在水面上, 中间留少许距离, 小心地在中间滴一滴肥皂水, 则两纸条间距离将

- (A) 增大
(B) 缩小
(C) 不变
(D) 以上三种情况都有可能发生

43. 氢氧燃料电池的电动势将

- (A) 随电解质溶液的 pH 增大而增大
(B) 随电解质溶液的 pH 增大而减小
(C) 不随电解质溶液的 pH 变化而变化
(D) 与电解质溶液的 pH 关系不能简单确定

44. 室温下无限稀释的水溶液中, 离子摩尔电导率最大的是:

- (A) $\frac{1}{2}\text{La}^{3+}$ (B) $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$
(C) NH_4^+ (D) OH^-

45. 在催化剂 M_0 表面上吸附 NH_3 分子进行分解反应 (对产物不吸附), 并且表面反应为速控步, 当 NH_3 压力很大时, 该反应的半衰期公式为:

- (A) $t_{1/2} = (\ln 2)/k$
(B) $t_{1/2} = 1/(kp^0)$
(C) $t_{1/2} = k(p^0)^{1/2}$
(D) $t_{1/2} = p^0/2k$

(p^0 为 NH_3 的初始压力)

46. 满足电池能量可逆条件的要求是:

- (A) 电池内通过较大电流
(B) 没有电流通过电池
(C) 有限电流通过电池
(D) 有一无限小的电流通过电池

47. 反应 $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}_2$ 的速率在温度升高时反而下降, 这是因为
- 该反应是一个光化学反应
 - 该反应催化剂的活性随温度升高而下降
 - 速控步前快速平衡步骤放热显著
 - 这是一个放热的复杂反应
48. 两半电池之间使用盐桥, 测得电动势为 0.059 V, 当盐桥拿走, 使两溶液接触, 这时测得电动势为 0.048 V, 向液接电势值为:
- 0.011 V
 - 0.011 V
 - 0.107 V
 - 0.107 V
49. LiCl 的无限稀释摩尔电导率为 $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 298 K 时, 测得 LiCl 稀溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.3364, 则 Cl^- 离子的摩尔电导率 $\lambda_m(\text{Cl}^-)$ 为:
- $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $113.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $38.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $76.33 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
50. 乙醇水溶液表面张力 $\gamma = (72 - 0.5a + 0.2a^2) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 若表面超额 $\Gamma > 0$, 则活度:
- $a > 1.25$
 - $a = 0.25$
 - $a < 1.25$
 - $a = 0.5$

二、计算题 (共 8 题, 75 分) (答在答题纸上):

1. (10 分)

试计算 0°C 、 p^\ominus 下的一摩尔液体水变成 200°C 、 $3 \times p^\ominus$ 下的水蒸汽过程中, 体系的 ΔH 及 ΔS 。假设液态水具有固定的热容 ($75.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 且水蒸汽为理想气体, 已知水的摩尔汽化热 $\Delta_v H_m^\ominus$ 为 $40.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水蒸汽摩尔热容的计算公式如下:

$$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 36.86 - 7.95 \times 10^{-4} (T/\text{K}) + 9.20 \times 10^{-7} (T/\text{K})^2$$

2. (10 分)

三氯甲烷 (A) 和丙酮 (B) 所组成的液体混合物, 若液相的组成为 $x_{B,l} = 0.713$, 则在 301.35 K 时的总蒸气压为 29.39 kPa , 蒸气相中 $x_{B,g} = 0.818$ 。已知在该温度时, 纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57 kPa , 试求:

- 混合液中 A 的活度;
- A 的活度系数。

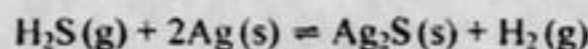
3. (10 分)

苯 (A) 和二苯基甲醇 (B) 的正常熔点分别为 6°C 和 65°C , 两种纯态物不互溶, 低共熔点为 1°C , 低共熔液中含 B 为 0.2 (摩尔分数), A 和 B 可形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解。

- 根据以上数据画出苯-二苯基甲醇的 $T-x$ 示意图;
- 标出各区域的相态;
- 说明含 B 的摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液在冷却过程中的变化情况。

4. (10 分)

银可能受到 H_2S 气体的腐蚀而发生下列反应:



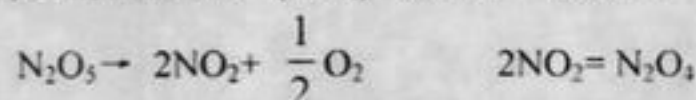
请问:

(1) 在 298K, 101325 Pa 下, H_2S 和 H_2 的混合气体中 H_2S 的摩尔分数低于多少时才不致使 Ag 发生腐蚀? 已知: 298K 下, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-40.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-32.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 该平衡体系的自由度为几?

5. (10 分)

N_2O_5 在惰性溶剂中 (CCl_4) 分解是一级反应:



分解产物 NO_2 , N_2O_4 都能溶于 CCl_4 中, 而 O_2 则不溶, 在恒温、恒压下测定 O_2 的体积, 实验在 46°C 时进行, 当 O_2 的体积为 10.75 cm^3 时, 开始计时 ($t=0$), 当 $t=2400 \text{ s}$ 时, O_2 的体积为 29.65 cm^3 , 反应完后 ($t \rightarrow \infty$), O_2 的体积为 45.50 cm^3 , 试求反应的 k 及 $t_{1/2}$ 。

6. (10 分)

$\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ 气相反应, 已知 298 K 时, $E_a = 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 求该基元反应的 $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$, $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$, $\Delta^\ddagger G_m^\ominus$ ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

7. (5 分)

20°C 时, 乙醚-水、汞-乙醚、汞-水的界面张力 γ 分别为: $0.0107 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $0.379 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $0.375 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 试求其接触角。

8. (10 分)

根据下表

电极反应	$\phi^\ominus (298 \text{ K})/\text{V}$
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0.521
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Cu}$	-0.11
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0.337

(1) 当在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cu^{2+} 的溶液中加入过量的 Cu 时, 计算反应 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ 的平衡常数 K^\ominus 和 Cu^+ 的平衡浓度。

(2) 计算 298 K 时反应 $2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称: 物理化学 B

一、选择题: (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分)

- 1、B, 2、B, 3、A, 4、B, 5、B, 6、D, 7、C, 8、D, 9、A, 10、C,
11、B, 12、C, 13、A, 14、B, 15、D, 16、D, 17、B, 18、A, 19、C, 20、B,
21、A, 22、C, 23、C, 24、C, 25、B, 26、D, 27、B, 28、C, 29、B, 30、A,
31、D, 32、D, 33、B, 34、D, 35、C, 36、C, 37、C, 38、C, 39、A, 40、C,
41、B, 42、A, 43、C, 44、D, 45、D, 46、D, 47、C, 48、A, 49、A, 50、C,

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

二、计算题：(共 8 小题，75 分)

1. (10 分)

$$T_0 = 273 \text{ K}, T_1 = 373 \text{ K}, T_2 = 473 \text{ K}, P_1 = P^\ominus, P_2 = 3 \times P^\ominus,$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= C_{p,m}(l)(T_1 - T_0) + \Delta_v H_m^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(g) dT + \Delta_f H_m(g, T_2) \Big|_{P_1}^{P_2} \\ &= 75.4 \times 100 + 40600 + [36.86T - 3.975 \times 10^{-4} T^2 + 3.067 \times 10^{-7} T^3] \Big|_{373}^{473} + 0 \\ &= 7540 + 40600 + [17378 - 13709] \\ &= 51809 \text{ J} = 51.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(5 分)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H_m^\ominus}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(g)}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \\ &= 75.4 \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{40600}{T_1} + [36.86 \ln \frac{T_2}{T_1} - 7.95 \times 10^{-4} (T_2 - T_1) + 4.60 \times 10^{-7} (T_2^2 - T_1^2)] - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\ &= 75.4 \ln \frac{373}{273} + \frac{40600}{373} + [36.86 \ln \frac{473}{373} - 7.95 \times 10^{-4} (473 - 373) + 4.60 \times 10^{-7} (473^2 - 373^2)] - R \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= 23.53 + 108.85 + [8.755 - 0.0795 + 0.0389] - 8.314 \ln 3 \\ &= 131.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \approx 132.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(5 分)

2. (10 分)

$$(1) \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^\ominus} = \frac{p_A(1 - x_{B,g})}{p_A^\ominus} = \frac{29390 \times (1 - 0.818)}{29570} = 0.181$$

(6 分)

$$(2) \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_{A,l}} = \frac{a_A}{1 - x_{B,l}} = \frac{0.181}{1 - 0.713} = 0.631$$

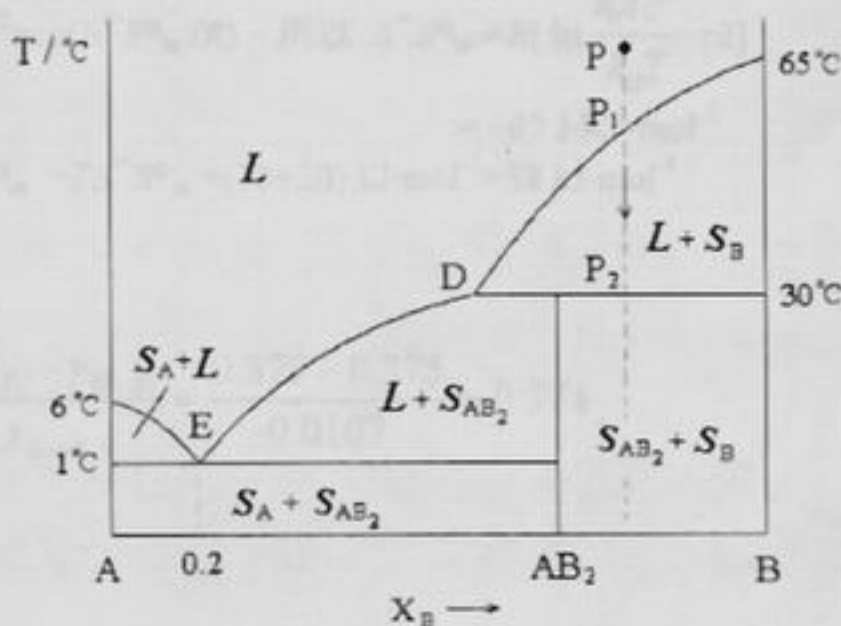
(4 分)

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

3. (10 分)

- (1) 图如下: (3 分)
- (2) 各区域的相态在相图中标出。 (3 分)
- (3) 含 B 为 0.8 的不饱和溶液为 P (如图) 冷却到 P_1 时有纯固相 B 析出, 继续冷却固相不断析出, 溶液组成沿 P_1D 曲线变化, 当冷却到 30°C 时, 发生下列反应:
 溶液 (组成为 D) + 固相 B \rightarrow 固体 AB_2 (不稳定化合物)
 此时体系三相平衡, $f^* = 0$, 温度不能改变。此温度下固体 AB_2 不断增加, 液相量不断减少, 直到溶液全部消失, 剩下固体 B 和 AB_2 , 温度又继续下降。 (4 分)



4. (10 分)

- (1) 设混合气体中 H_2S 的摩尔分数为 x , 则 H_2 的摩尔分数为 $1-x$:

$$\Delta_r G_m = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \frac{1-x}{x} \geq 0 \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Rightarrow \frac{1-x}{x} \geq \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-40250 + 32930}{8.314 \times 298}\right) = 19.19 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Rightarrow x \leq 0.050 \quad (2 \text{ 分})$$

- (2) $C = 4 - 1 = 3$

$$f = C - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2 \quad (3 \text{ 分})$$

中国科学院 & 中国科学技术大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

5. (10 分)

令 c 及 n 分别表示反应产生的 O_2 的浓度及物质的量, 则

$$\begin{aligned} k &= 1/t \times \ln(c_0/c) = 1/t \times \ln(n_0/n) \\ &= 1/t \times \ln(V_\infty - V_0)/(V_\infty - V_0) \\ &= 2.54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (5 \text{ 分}) \\ (5 \text{ 分}) \end{array}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 0.693/k = 2729 \text{ s}$$

6. (10 分)

$$\Delta^\circ H_m^\circ = E_a - 2RT = 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} A &= (k_B T / h c^\ominus) e^2 \exp(\Delta^\circ S_m^\circ / R) \quad \text{所以} \quad \Delta^\circ S_m^\circ = R \left[\ln \frac{h A c^\ominus}{k_B T} - 2 \right] \\ &= -67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (4 \text{ 分}) \\ (3 \text{ 分}) \end{array}$$

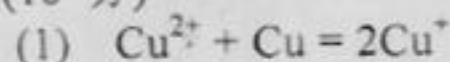
$$\Delta^\circ G_m^\circ = \Delta^\circ H_m^\circ - T \Delta^\circ S_m^\circ = (18 + 20) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. (5 分)

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{汞-乙}} - \gamma_{\text{汞-水}}}{\gamma_{\text{乙-水}}} = \frac{0.379 - 0.375}{0.0107} = 0.374$$

$$\theta = 68^\circ$$

8. (10 分)



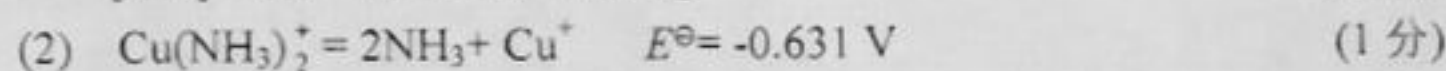
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r G_m^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 2\Delta_r G_m^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) \\ &= -2F\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2F\phi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) \\ &= 2 \times 96500 \times (0.521 - 0.337) = 35512 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (3 \text{ 分}) \\ (2 \text{ 分}) \end{array}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\circ / RT) = 5.97 \times 10^{-7} \quad (2 \text{ 分})$$

$$[\text{Cu}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] = (2x)^2 / (0.01 - x) = K^\ominus$$

$$x = 3.85 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Cu}^+] = 2x = 7.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$



$$\Delta_r G_m^\circ = -zFE^\ominus = -60.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

试题名称: 物理化学 (可以使用计算器)

下列一些基本常数供解题时参考: 所有解答 (填空、选择) 全部答在答题纸上

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; 玻兹曼常数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$;

光速 $c = 299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; 摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分) (选择一个正确答案)

1. 饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为:

- (A) $\mu = \mu^*$ (B) $\mu > \mu^*$ (C) $\mu < \mu^*$ (D) 不能确定

2. 下述哪一种说法错误?

- (A) 焓是定义的一种具有能量量纲的热力学量
(B) 只有在某些特定条件下, 焓变 ΔH 才与体系吸热相等
(C) 焓是状态函数
(D) 焓是体系能与环境能进行热交换的能量

3. 碘的三相点处在 115°C 和 12 kPa 上, 这意味着液态碘:

- (A) 比固态碘密度大 (B) 在 115°C 以上不能存在
(C) 在 p^\ominus 压力下不能存在 (D) 不能有低于 12 kPa 的蒸气压

4. 下列诸过程可应用公式 $dU = (C_p - nR)dT$ 进行计算的是:

- (A) 实际气体等压可逆冷却
(B) 恒容搅拌某液体以升高温度
(C) 理想气体绝热可逆膨胀
(D) 量热弹中的燃烧过程

5. 一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行, 有关的熵变为:

- (A) $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} < 0$; (B) $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$
(C) $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} = 0$; (D) $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$

6. 一个纯物质的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \times 1 \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1} (T \text{ 为绝对温度})$, 则该物质的摩尔恒压热容

C_p 将:

- (A) 与体积 V 无关 (B) 与压力 p 无关
(C) 与温度 T 无关 (D) 与 V, p, T 均有关

7. 已知在 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 66662 Pa , 液体 B 的饱和蒸气压为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 设 A 和 B 构成理想液体混合物, 则当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 A 的物质的量分数应为:

- (A) 0.200 (B) 0.300 (C) 0.397 (D) 0.603

8. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$, 其中 a 为大于零的常数, 该气体经恒温膨胀, 其内能:
(A) 不变 (B) 增大 (C) 减少 (D) 不能确定
9. 金的水溶胶的粘度与相同浓度的蛋白质水溶液相比, 其粘度:
(A) 几乎相等 (B) 更大 (C) 更小 (D) 视金的直径大小而定
10. 反应速率与_____有关。
(A) 反应物浓度 (B) 反应物浓度、温度
(C) 反应物浓度、温度、催化剂 (D) 视反应条件而定
11. 表面活性剂的作用是:
(A) 降低表面张力 (B) 增大表面张力 (C) 降低比表面积 (D) 增大比表面积
12. 催化剂的作用不包括:
(A) 改变活化能 (B) 改变反应途径 (C) 改变产物选择性 (D) 改变反应平衡
13. 对于一个可逆反应, 其正反应的活化能与逆反应的活化能相比:
(A) 相等 (B) 更大 (C) 更小 (D) 一般不相等
14. 自由基链反应:
(A) 一定是直链反应 (B) 一定是支链反应 (C) 一定有引发反应 (D) 一定是气相反应
15. 若某一级反应的半衰期为 6 秒。如初始反应物浓度为 C_0 , 当反应进行到反应物浓度为初始浓度的 $1/16$ 时, 所用反应时间为_____秒。
(A) 12 (B) 18 (C) 24 (D) 48
16. 对于有过量的 KI 存在的 AgI 溶胶, 下列电解质中聚沉能力最强者是:
(A) NaCl (B) $K_3[Fe(CN)_6]$ (C) $MgSO_4$ (D) $FeCl_3$
17. 哪一个电极是标准电极:
(A) 离子选择性电极 (B) 氢离子选择电极 (C) 甘汞电极 (D) 氢电极
18. 某反应的速率常数的单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 则该反应为 () 反应。
(A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 不确定级数
19. 公式 $pV^\gamma = \text{const.}$ 适用于:
(A) 任何气体的绝热变化 (B) 理想气体的任何绝热变化
(C) 理想气体的任何可逆变化 (D) 理想气体的绝热可逆可逆变化
20. 恒温时, B 溶解于 A 中形成溶液, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度:
(A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

二、判断题 (每小题 1 分, 共 20 分) (判断下列各题正确与否, 正确用+表示, 错误用-表示)

1. 通过绝热膨胀可以使理想气体的温度降低。
2. 通过节流过程可以使理想气体的温度降低。
3. 反应 $N_2O_4 = 2NO_2$ 既可以在气相中进行, 也可以在 CCl_4 和 $CHCl_3$ 为溶剂的溶液中进行。若

都用体积摩尔浓度来表示平衡常数 K_c ，在相同温度时，这三种情况 K_c 都相同。

4. 绝热循环过程一定是可逆循环过程。
5. 不可逆过程的熵永不减少。
6. 在保持 T 、 p 恒定时，往平衡体系中添加一种反应物种，有可能使体系组成向生成更多该添加物方向变化。
7. 任何等温循环都不能把热转化为功。
8. 不可逆等温循环一定耗功。
9. 可逆等温循环既不能把热转化为功，也不能把功转化为热。
10. 不可逆过程一定是自发的，自发过程一定是不可逆的。
11. 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。
12. 酶化学反应是催化反应。
13. 表面活性剂在溶液最表层的浓度大于其在体相的浓度。
14. 光化学反应的量子效率小于或等于 1。
15. 氢电极的电极电势为 0.000V。
16. 表面张力与表面自由能的大小相等。
17. 一级化学反应的半衰期与浓度无关。
18. 发生氧化反应的电极为正极。
19. Langmuir 吸附等温式适用于物理吸附。
20. 水中加入表面活性剂能增大表面张力，所以容易起泡。

三、计算题（每小题 10 分，共 60 分）

1. 水的蒸气压与温度的关系如下： $\lg(p/\text{Pa}) = A - 2121/(T/\text{K})$ ， A 为一常数，其值决定于 p 所取的单位。问将 10 g 水置于温度为 323 K、体积为 10 dm^3 的真空容器中，液态水尚存多少克？
2. 对 N 个单原子氦理想气体，在 1000 K 下实验测得它在电子基态、第一激发态和第二激发态的简并度和能谱分别为： $g_0 = 4$ ， $g_1 = 2$ ， $g_2 = 6$ ， $\tilde{\nu}_0 = 0$ ， $\tilde{\nu}_1 = 4.04 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ ， $\tilde{\nu}_2 = 1.024 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，略去

其它更高的能级，计算电子在这三个能级上的分布数。

3. 56.0℃时，100 g 水中能溶解 3.31 g 对羟基苯甲酸，80℃时在 100 g 水中溶解 13.43 g，试问在 60℃时的溶解度是多少？
4. 今有 A,B,C 三种液体，其温度分别为 303 K, 293 K, 283 K。在恒压下，若将等质量的 A 与 B 混合，混合后终态温度为 299 K；若将 A 与 C 等质量混合，则终态温度为 298 K。试求 B 与 C 等质量混合的终态温度。（设所有混合过程均无热的损失）
5. 甲烷是一种室温效应气体，在大气中其低温消除的主要途径是与 OH 自由基反应：



实验测量了在对大气化学有一定关系的温度范围内该气相双分子反应的反应速率常数（如下表）。

T(K)	298	291	286	278	273	268	263	258	253	249
k (10^6 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	3.03	2.69	2.29	1.97	1.70	1.55	1.30	1.10	0.960	0.900

- (1) 计算该反应的 Arrhenius 活化能 E_a ；
- (2) 若 OH 自由基的浓度为 $1.5 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， CH_4 的浓度为 $4 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算在 263K 甲烷的消耗速率；
- (3) 估算该反应对全球甲烷的年消除量（地球的低大气层体积约为 $4 \times 10^{21} \text{ L}$ ）。
6. 气体在毛细管内凝聚的原理是什么？室温下（298K），气体苯在 13X 分子筛（孔直径为 1.3nm）孔内产生毛细管凝聚后的平衡压力是多少？（假设与毛细管壁的接触角为 0。298K，苯的饱和蒸汽压为 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，密度为 $0.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，表面张力为 $0.028 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。）

四、问答题（每小题 10 分，共 30 分）

1. 试阐述浓差极化及其对电解过程的影响。
2. 试从“化学反应动力学（Chemical reaction kinetics）”与“化学反应动态学（Chemical reaction dynamics）”不同的角度解释化学反应的活化能。
3. 你是否有这样的经验，当你走在刚退潮的细沙滩上时，沙滩可以承受你的体重，你在沙滩上走过只留下浅浅的脚印。而在干的沙滩或海水淹没的沙滩，你的脚会陷进沙子里。请解释这种现象。

试题名称: 物理化学 (可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

1. (A), 2. (D), 3. (D), 4. (C), 5. (B), 6. (B), 7. (C), 8. (A), 9. (C),
10. (C), 11. (A), 12. (D), 13. (D), 14. (C), 15. (C), 16. (D), 17. (D), 18. (C),
19. (D), 20. (A)

二、选择题 (每小题 1 分, 共 20 分)

1. +, 2. —, 3. —, 4. +, 5. —, 6. +, 7. +, 8. +, 9. +, 10. —,
11. —, 12. +, 13. +, 14. —, 15. —, 16. +, 17. +, 18. —, 19. +, 20. —

三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 已知水在 373 K 时的饱和蒸气压为 $p^s = 101\,325\text{ Pa}$ 。代入上式

$$\lg(101\,325\text{ Pa}/\text{Pa}) = A - 2121/373(\text{K}/\text{K}) \quad \text{得 } A = 10.6920 \quad (2\text{ 分})$$

$$\lg(p/\text{Pa}) = 10.6920 - 2121/(T/\text{K})$$

$$\text{在 } 323\text{ K 时 } \lg(p/\text{Pa}) = 10.6920 - 2121/323 = -0.88026$$

$$p(323\text{ K}) = 13\,348\text{ Pa} \quad (4\text{ 分})$$

按理想气体计算气相中水的物质的量

$$\begin{aligned} n &= (1.0 \times 10^{-2}\text{ m}^3) \times (13\,348\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}) / (8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 323\text{ K}) \\ &= 0.049\,71\text{ mol} \end{aligned}$$

所以, 容器内剩余液态水为

$$m = 10\text{ g} - (18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (0.049\,71\text{ mol}) = 9.105\text{ g} \quad (4\text{ 分})$$

2. 因为 $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = h\nu/hc = \varepsilon/hc$

$$\begin{aligned} \text{所以 } q_e &= g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) + g_1 \exp(-\varepsilon_1/kT) + g_2 \exp(-\varepsilon_2/kT) \\ &= 5.118 \end{aligned} \quad (4\text{ 分})$$

$$\text{电子在基态上分布分数为: } N_0/N = g_0/q_e = 0.782 \quad (2\text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \text{电子分配在第一激发态上分布分数为: } N_1/N &= [g_1 \exp(-\varepsilon_1/kT)]/q_e \\ &= 0.218 \end{aligned} \quad (2\text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \text{电子分配在第二激发态的分布分数为: } N_2/N &= [g_2 \exp(-\varepsilon_2/kT)]/q_e \\ &\approx 0 \end{aligned} \quad (2\text{ 分})$$

3. 对羟基苯甲酸(s) = 对羟基苯甲酸(aq)

$$K_a = a(\text{aq})/a(\text{s}) = a(\text{aq}) = m/m^\theta \quad (2\text{ 分})$$

$$\ln K_a/dT = \ln(m/m^\theta)/dT = \Delta_r H_m/RT^2 \quad (2\text{ 分})$$

$$\ln[m(T_2)/m(T_1)] = \ln(S_2/S_1) = (\Delta_r H_m^S / R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta_r H_m^S = 56.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\ln[S(333.15 \text{ K})/S(329.15 \text{ K})] = (\Delta_r H_m^S / R) \times (1/329.15 \text{ K} - 1/333.15 \text{ K})$$

$$S(333.15 \text{ K}) = 4.24 \text{ g}/(100 \text{ g H}_2\text{O}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$4. \text{ A、B 混合: } m(T_A - T')C_{p,A} = m(T' - T_B)C_{p,B} \quad (3 \text{ 分})$$

$$C_{p,B} = (3/2)C_{p,A} \quad C_{p,C} = (1/3)C_{p,A} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{B、C 混合: } m(T_B - T)C_{p,B} = m(T - T_C)C_{p,C}$$

$$T = 289.7 \text{ K} \quad (5 \text{ 分})$$

$$5. (1) \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{将表中的数据代入计算, } E_{a1} = 16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 298 \text{ K}, T_1 = 286 \text{ K})$$

$$E_{a2} = 14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 286 \text{ K}, T_1 = 273 \text{ K})$$

$$E_{a3} = 16.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 273 \text{ K}, T_1 = 263 \text{ K})$$

$$E_{a4} = 16.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (T_2 = 263 \text{ K}, T_1 = 253 \text{ K})$$

$$\text{平均活化能 } E_a = 16.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

(至少要计算任意两个温度区间的活化能, 然后取平均值。只要计算正确就给分。没有计算平均活化能扣 1 分, 无单位或单位错扣 1 分)

(2)

$$r = k[\text{OH}][\text{CH}_4] = 1.55 \times 10^6 \times 1.5 \times 10^{-15} \times 4 \times 10^{-8} = 9.3 \times 10^{-17} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3 \text{ 分})$$

(3) 总消耗量 =

$$r \cdot t \cdot V = 9.3 \times 10^{-17} \times 365 \times 24 \times 3600 \times 4 \times 10^{21} = 1.2 \times 10^{13} (\text{mol}) = 1.9 \times 10^8 (\text{吨}) \quad (3 \text{ 分})$$

6. 毛细管内直径 r 非常小, 对于吸附, 相当于在小直径 r 凸面上的蒸气压, 气体容易凝聚; 对于已经吸附的气体, 形成了液体, 相当于在小直径 r 凹面上的蒸气压, 液体不容易蒸发。所以, 吸附的压力大于脱附的压力。 (5 分)

$$RT \ln(P/P_0) = -(2\gamma V_m / r) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\ln(P/P_0) = -6.2$$

$$P = 40.6 \text{ Pa} \quad (2 \text{ 分})$$

四、问答题 (每小题 10 分, 共 30 分)

1. 浓差极化是由于电解过程中电极附近的离子浓度和本体溶液浓度产生了差别而引起的。由于浓度差别所引起的极化称为浓差极化。 (2 分)

对于阴极, 当没有电流通过时, $\phi_{\text{平}} = \phi^{\circ} - RT/zF \ln(1/C_0)$

有电流通过时, 设电极附近的浓度为 C_c ($C_c < C_0$), $\phi_{\text{不可逆}} = \phi^{\circ} - RT/zF \ln(1/C_c)$

所以极化引起的阴极浓差超电势为: $\eta_{\text{阴}} = \phi_{\text{平}} - \phi_{\text{不可逆}} = RT/zF \ln(C_0/C_c) > 0$ (4 分)

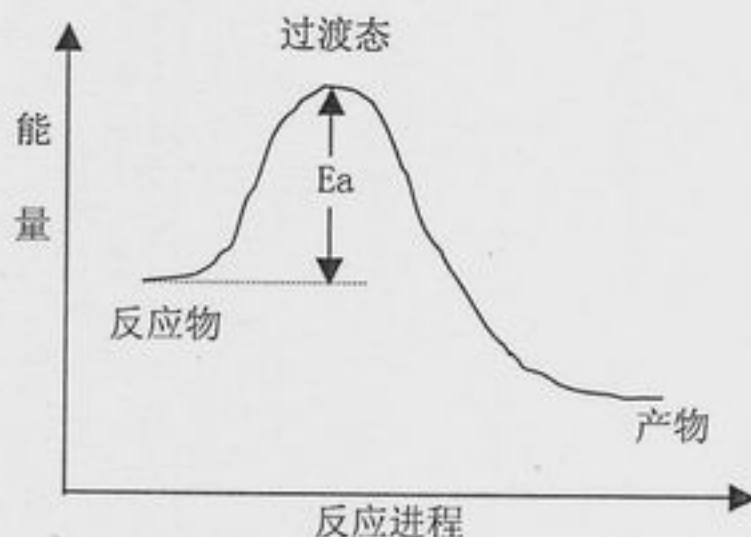
这使得阴极实际操作的电极电势比按本体浓度计算的理论值低; 同样可以证明极化使阳极实际操作的电极电势比按本体浓度计算的理论值高。 (2 分)

总体效果是分解电压提高。即 $E_{\text{分解}} = E_{\text{平}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$ (2 分)

2. a. 能发生有效碰撞的分子称为活化分子。分子发生有效碰撞必须具有足够高的能量。活化分子的平均能量和反应物分子平均能量之差称为活化能 (3 分)

b. 活化能的准确定义应当是: 基元反应的过渡态与反应物之间的能量差。实验得到的活化能, 应当叫做表观活化能, 因为它不一定代表一个基元反应的过渡态能量与基态能量之差。 (3 分)

图: 4 分



3. 沙子含有一定水时, 脚踩沙子相当于扩大了其中水的表面积, 表面张力会起作用, 从而脚并不陷入沙子里。在没有水或完全有水时, 脚踩沙子并没有改变水或沙子/空气的表面积, 因此脚就可以陷入到沙子里。 (10 分)

试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

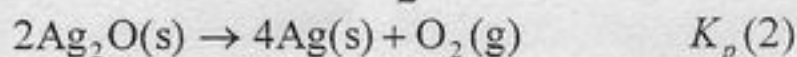
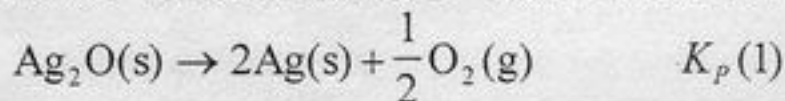
所有解答(填空、选择)全部答在答题纸上

一、选择题(每小题 2 分,共 40 分)(选择一个正确答案)

1. 一可逆热机与另一不可逆热机在其他条件都相同时,燃烧等量的燃料,则可逆热机牵引的列车行走的距离

- (A) 较长 (B) 较短 (C) 一样 (D) 不一定

2. Ag_2O 分解可用下面两个计量方程之一表示,其相应的平衡常数也一并列出:



设气相为理想气体,且已知反应是吸热的,试判断下列结论哪个是正确的:

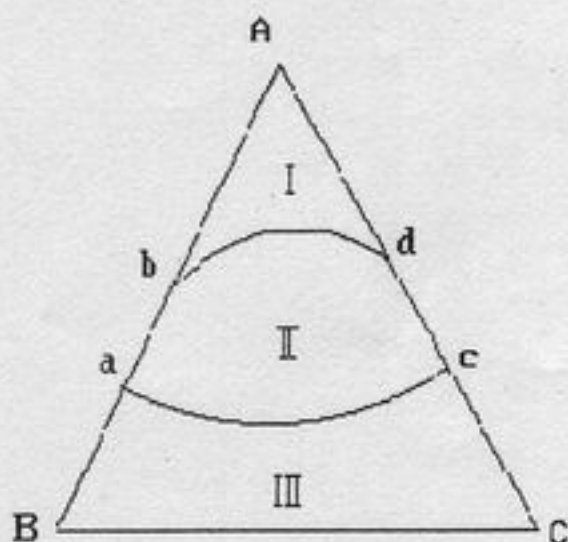
- (A) $K_p(2) = K_p^{1/2}(1)$ (B) $K_p(2) = K_p(1)$
(C) $K_p(2)$ 随温度的升高而增大 (D) O_2 气的平衡压力与计量方程的写法无关

3. 封闭体系中,若某过程的 $\Delta F = -W_R$, 应满足的条件是:

- (A) 等温、可逆过程
(B) 等容、可逆过程
(C) 等温等压、可逆过程
(D) 等温等容、可逆过程

4. 三液系的相图如下, bd 和 ac 把相图分为三个相区: I, II, III。每个相区所存在的相数为:

- (A) I 区 1, II 区 1, III 区 1
(B) I 区 1, II 区 3, III 区 2
(C) I 区 2, II 区 2, III 区 2
(D) I 区 1, II 区 2, III 区 1



5. 反应 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 在 600°C , 100 kPa 下达到化学平衡, 当压力增大到 5000 kPa 时, 各气体的逸度系数为:

$$\gamma(\text{CO}_2) = 1.90 \quad \gamma(\text{H}_2) = 1.10 \quad \gamma(\text{CO}) = 1.23 \quad \gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0.77$$

则平衡点:

- (A) 向右移动 (B) 不移动 (C) 向左移动 (D) 无法确定

6. 石墨的燃烧热

- (A) 等于 CO 生成热 (B) 等于 CO_2 生成热
(C) 等于金刚石燃烧热 (D) 等于零

7. 下述说法哪一个错误?

- (A) 封闭体系的状态与其状态图上的点一一对应
(B) 封闭体系的状态即为其平衡态
(C) 封闭体系的任一变化与其状态图上的实线一一对应
(D) 封闭体系的任一可逆变化途径都可在其状态图上表示为实线

8. 已知 373 K 时液体 A 的饱和蒸气压为 133.24 kPa , 液体 B 的饱和蒸气压为 66.62 kPa . 设 A 和 B 形成理想溶液, 当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 在气相中 A 的摩尔分数为:

- (A) 1 (B) $1/2$ (C) $2/3$ (D) $1/3$

9. 下列过程中 ΔH 为零的是

- (1) 绝热恒压没有非体积功时发生化学反应
(2) 绝热恒容没有非体积功时发生化学反应
(3) 实际气体不可逆循环过程
(4) 理想气体不可逆恒温压缩
(A) 1、2、3 (B) 2、3、4 (C) 3、4、1 (D) 4、1、2

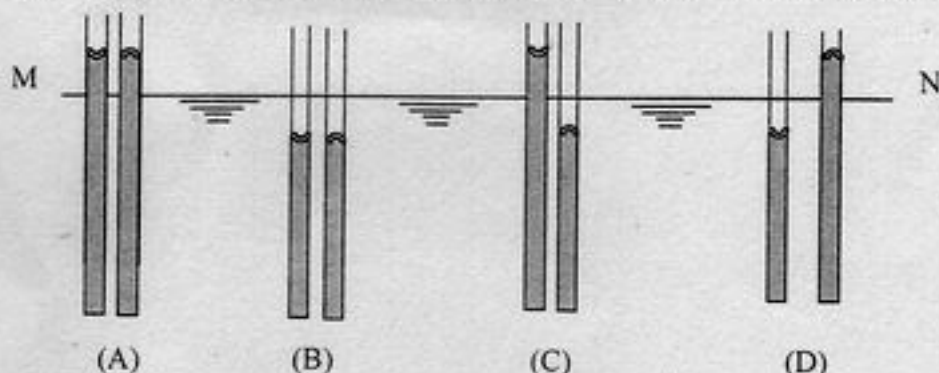
10. 恒温恒压下, 在 A 与 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加时, 则 B 的偏摩尔体积将

- (A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

11. 在原电池正极上发生_____; 在电解池正极上发生_____。

- (A) 氧化反应; 氧化反应 (B) 还原反应; 氧化反应
(C) 氧化反应; 还原反应 (D) 还原反应; 还原反应

12. 将毛细管 a、b 放入液面为 MN 的液体中, 哪一个表示是正确的?



13. 哪个描述最能说明胶体体系?
(A) 不均匀体系 (B) 超微多相体系 (C) 纳米体系 (D) 能产生光反射的体系
14. Einstein 对于哪种理论没有贡献?
(A) 胶体的光散射定律 (B) 光化学定律 (C) 布朗运动 (D) 光电效应
15. 表面活性剂一般不可以作为:
(A) 洗涤剂 (B) 吸附剂 (C) 湿润剂 (D) 起泡剂
16. 用过量的 KI 与 AgNO_3 反应制备 AgI 溶胶, 则 AgI 溶胶胶粒表面
(A) 不带电 (B) 带正电 (C) 带负电 (D) 带电与外加电场有关
17. 氢气与氧气混合气体的爆炸限与__无关。
(A) 总压力 (B) 二者比例 (C) 温度 (D) 反应速率常数
18. 带电的高分子与电解质在半透膜两边的唐南 (Donnan) 平衡是__平衡。
(A) 电荷 (B) 渗透压 (C) 热力学 (D) 静态
19. 单分子反应是
(A) 一级反应 (B) 二级反应 (C) 基元反应 (D) 复杂反应
20. 化学吸附与物理吸附的区别主要在于
(A) 吸附量不同 (B) 吸附等温式不同 (C) 吸附热不同 (D) 在表面上的吸附位置不同

二、判断题 (每小题 1 分, 共 20 分) (判断下列各题是否正确, 正确用+表示, 错误用-表示)

1. 对于渗透平衡体系, 相律的形式应写成 $f = C - \Phi + 3$ 。
2. 某一体系从始态经一个绝热不可逆过程到达终态。为了计算某些热力学函数的变量, 可以设计一个绝热可逆过程, 从同一始态出发到同一终态。
3. 气相中进行的反应 $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ (视为理想气体) 达到平衡时, 其平衡常数可用 K_p 、 K_c 、 K_x 表示。虽然为同一反应, 但 $K_p \neq K_c \neq K_x$ 。
4. 水的三相点温度为 0.01°C , 而水的冰点为 0°C , 这两个温度是由水的性质确定的, 是不能随意改变的。
5. 在 $pV_m = ZRT$ 方程中, Z 值的大小反映了实际气体偏离理想气体的程度。当 $Z > 1$ 时表明实际气体难压缩。
6. 封闭系统, 恒容 $\Delta U = Q_v$ 。
7. 在绝热恒容反应器中, H_2 和 Cl_2 化合成 HCl , 放热 $92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\Delta U < 0$ 。
8. $\Delta_r G_m^\ominus$ 就是反应从开始直到平衡时系统的吉布斯函数变化值。

9. 对于实际溶液, 活度相当于“有效浓度”, 所以活度具有浓度的单位。
10. 300K 时, 纯水的蒸汽压为 3.565 kPa。某溶液中水的摩尔分数为 0.8, 与此溶液成平衡的气相中水的分压为 3.000 kPa, 水对拉乌尔定律是正偏差。
11. 从 0.5M 的 CuSO_4 溶液电解得到 1 摩尔的 Cu 与从 1M 的 AgNO_3 溶液电解得到 1 摩尔的 Ag 所用电量相同。
12. 在气相和固相中都可以形成胶体。
13. 任何级数化学反应的半衰期都与初始浓度有关。
14. 在水中加入物质 A, 则 A 在水表面层的浓度 A 大于其本体浓度。
15. 质量作用定律适用于基元反应。
16. 催化剂不参与所催化的化学反应, 因此反应前后无质量的变化。
17. Langmuir 吸附等温式适用于单分子层的化学吸附。
18. 一级反应与二级反应的速率常数的单位 (量纲) 相同。
19. 标准电极电势越大的金属越容易被氧化。
20. 酶催化反应过程中, 酶的浓度越大反应速率越大。

三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 298 K 时, 测得当 CO_2 分压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, CO_2 气体在水中的饱和浓度为 $0.0338 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。假设气体为理想气体, 溶液为稀溶液, 计算在 298 K 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下 CO_2 溶解于 1 mol 水至饱和时, 体系的吉布斯自由能变化, 并指出所用标准态。
2. 一辆汽车的轮胎在开始行驶时的压力为 280 kPa。经过 3 h 高速行驶以后, 轮胎压力达到 320 kPa, 计算轮胎的内能变化是多少? 已知空气的 $C_{V,m} = 20.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 轮胎内体积保持不变为 57.0 dm^3 。(视空气为理想气体)
3. A 分子为理想气体, 设分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为 ϵ , 其简并度为 2, 忽略更高能级。
 - (1) 写出 A 分子的配分函数;
 - (2) 若 $\epsilon = kT$, 求出高能级与最低能级上的最概然分子数之比;
 - (3) 若 $\epsilon = kT$, 求出 1 mol 该气体的平均能量为多少 RT ?
4. 一气体服从 $pV = nRT$ 状态方程式,

$$C_{p,m} = (29.4 + 8.40 \times 10^{-3} T/K) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- (1) 计算 $C_{V,m}$;
 - (2) 已知 1 mol 该气体的 $p_1 = 2026.5\text{ kPa}$, $V_1 = 2.00\text{ dm}^3$,
 $p_2 = 506.625\text{ kPa}$, $V_2 = 8.00\text{ dm}^3$, 请据此设计一绝热过程;
 - (3) 计算 (2) 过程的 ΔU 和 ΔH
5. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 为 1.5 级反应。
- (1) 试推导一个合理的反应机理与动力学表达式;
 - (2) 该反应的总活化能大约是多少。(用 Cl-Cl 键能 $\varepsilon_{\text{Cl-Cl}}$, H-H 键能 $\varepsilon_{\text{H-H}}$ 表示)。
6. 在 298 K 时, 平面水面上水的饱和蒸气压为 3168 Pa , 分别计算在该温度下半径为 3 nm 的水的小气泡内外的饱和蒸气压。已知水的表面张力为 0.072 N m^{-1} , 水的密度为 1000 kg m^{-3} 。

四、问答题 (共 30 分)

1. 试列举两个典型的化学原电池并写出正负极的半反应及电池电动势的表达式。(10 分)
2. 解释或说明如下概念或问题:
 - (1) 活化能 (7 分)
 - (2) Langmuir 膜天平的原理和应用举例 (7 分)
 - (3) 列举化学电池电动势测量的三个应用 (6 分)

试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

1. (A), 2. (A) 3. (A), 4. (D), 5. (C), 6. (B), 7. (C), 8. (C), 9. (C),
10. (B), 11. (B), 12. (C), 13. (B), 14. (A), 15. (B), 16. (C), 17. (D), 18. (C),
19. (D), 20. (C)

二、选择题 (每小题 1 分, 共 20 分)

1. +, 2. —, 3. +, 4. —, 5. +, 6. —, 7. —, 8. —, 9. —, 10. +,
11. —, 12. +, 13. —, 14. —, 15. +, 16. —, 17. +, 18. —, 19. —, 20. +

三、计算题 (每小题 10 分, 共 60 分)

1. 以 1 mol 溶液为基准

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta G_m(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{sln}, \text{H}_2\text{O}) - \mu^*(\text{H}_2\text{O}) \\ &= RT \ln x(\text{H}_2\text{O}) \quad (4 \text{ 分}) \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ &\quad \times \ln(1000 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / (1000 \text{ g} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.0338 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1000 \text{ g} / 1000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}) \\ &= -1.51 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})\end{aligned}$$

水的标准态为温度 T 压力为 p^\ominus 的纯态。 (3 分)

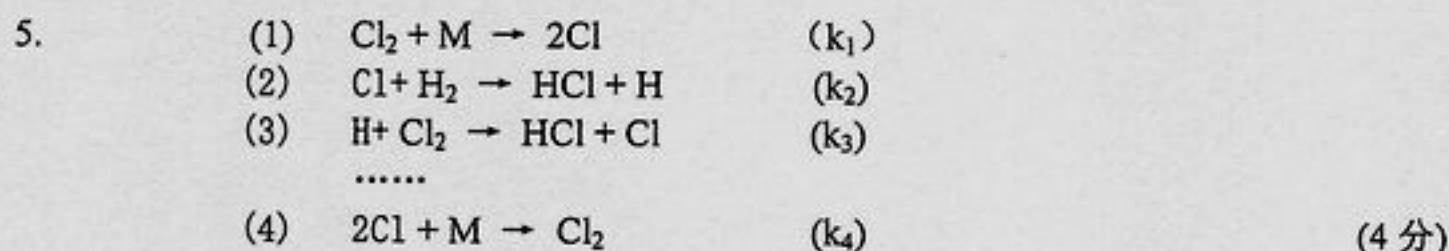
2. $\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ (4 分)
 $= (C_{V,m}/R)(p_2 - p_1)V$ (3 分)
 $= 20.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (320000 \text{ Pa} - 280000 \text{ Pa}) \times 57.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 5726.0 \text{ J}$ (3 分)

3. (1) $q = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) = g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) + g_1 \exp(-\varepsilon_1/kT)$
 $= 1 + 2 \exp(-\varepsilon/kT)$ (3 分)
 (2) $N_1/N_0 = [g_1 \exp(-\varepsilon_1/kT)] / [g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT)]$
 $= 2 \exp(-kT/kT) = 2/e = 73.6\%$ (3 分)
 (3) 因为 $N_1/N_0 = 0.736$ $N_1 + N_0 = L$
 所以 $N_1 = (0.736/1.736)L$ (2 分)
 $U = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 = N_1 \varepsilon_1 = N_1 kT$
 $= (0.736/1.736) \times L kT = 0.424 RT$ (2 分)

4. (1) $C_{V,m} = C_{p,m} - R = (21.1 + 8.40 \times 10^{-3} T/K) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)

(2) $p_1 V_1 = p_2 V_2$, 因为为恒温过程, 所以 $\Delta U = 0$, 又因为 $Q = 0$, 则 $W = 0$
所以设计的过程是一绝热无功过程。在无其它功情况下, 可设计为绝热自由膨胀过程。 (4 分)

(3) 理想气体绝热自由膨胀过程, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ (3 分)



采用稳态近似,

$$d[\text{Cl}]/dt = d[\text{H}]/dt = 0$$

$$d[\text{Cl}]/dt = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{Cl}_2][\text{H}] - 2k_4[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0$$

$$d[\text{H}]/dt = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{Cl}_2][\text{H}] = 0$$

$$[\text{Cl}] = (k_1/k_4[\text{Cl}_2])^{1/2}$$

$$d[\text{HCl}]/dt = 2k_2(k_1/k_4)^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2] \quad (3 \text{ 分})$$

.....

$$E_a = 0.3(\epsilon_{\text{Cl-Cl}} + \epsilon_{\text{H-H}}) \quad (3 \text{ 分})$$

6. 在外侧, $RT \ln(P/P_0) = (2\gamma V_m/r)$, $P = 4489.8 \text{ Pa}$ (5 分)

在外侧, $RT \ln(P/P_0) = -(2\gamma V_m/r)$, $P = 2235 \text{ Pa}$ (5 分)

四、问答题 (共 30 分)

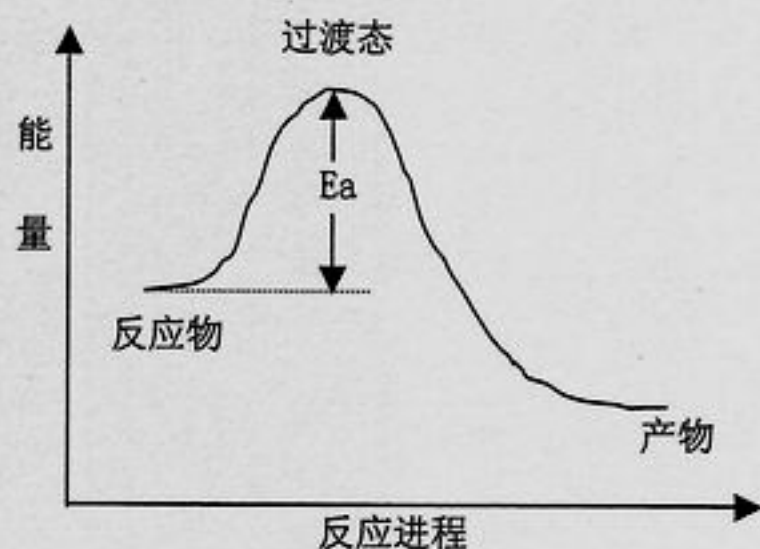
1. 每个化学电源的阴极、阳极半反应各 1.5 分, 电池电动势的表达式 2 分。

2. (1)

a. 能发生有效碰撞的分子称为活化分子。分子发生有效碰撞必须具有足够高的能量。活化分子的平均能量和反应物分子平均能量之差称为活化能。(3 分)

b. 活化能的准确定义应当是: 基元反应的过渡态与反应物之间的能量差。实验得到的活化能, 应当叫做表观活化能, 因为它不一定代表一个基元反应的过渡态能量与基态能量之差。(2 分)

图: 2 分



(2) 原理:

在油滴铺展过程中, 如果在水面上有一长度为 l 的非常薄的浮片。由于不溶物分子在表面上的自由运动对单位长度薄片有一种推动力 π , 使浮片移动的距离 dx 。因此对浮片所做的功为 $\pi l dx$ 。当浮片移动了 dx 以后, 不溶物的膜增加的面积为 $l dx$, 所以体系的吉布斯自由能减少了 $(\gamma_0 - \gamma) l dx$, 这就是体系所做的功。

$$\pi l dx = (\gamma_0 - \gamma) l dx$$

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

γ_0 是纯水的表面张力, γ 是加入不溶物后的表面张力, π 为表面压。

应用: 拉制 LB 膜; 准确测定表面张力。

答题要点: 叙述正确 3 分

表面压推导 2 分

应用 (举一例即可) 2 分

(3) 溶度积 (离子浓度积); pH; 化学传感器等, 每例 2 分。

* 说明: 全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上, 否则, 一律无效。

试题名称: 物理化学 (可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

下面各题中有一个答案是正确的, 请选择之。

1 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 ΔS_p 与等容过程熵变 ΔS_V 之比是:

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

2 在凝固点, 液体凝结为固体 (设液体密度小于固体密度), 在定压下升高温度时, 该过程的 $\Delta_r G$ 值将:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不能确定

3 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

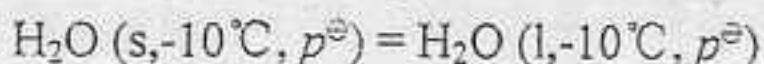
4 对于服从玻耳兹曼分布定律的体系, 其分布规律为:

- (A) 能量最低的单个量子状态上的粒子数最多
(B) 第一激发能级上的粒子数最多
(C) 视体系的具体条件而定
(D) 以上三答案都不对

5 范德华气体绝热向真空膨胀后, 气体的温度:

- (A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法确定

6 在等温等压下进行下列相变:



在未指明是可逆还是不可逆的情况下, 考虑下列各式哪些是适用的?

- (1) $\int \delta Q/T = \Delta_{\text{fus}} S$ (2) $Q = \Delta_{\text{fus}} H$
(3) $\Delta_{\text{fus}} H/T = \Delta_{\text{fus}} S$ (4) $-\Delta_{\text{fus}} G = \text{最大净功}$

- (A) (1), (2) (B) (2), (3) (C) (4) (D) (2)

7 将一个容器用隔板隔成体积相等的两部分, 在一侧充入 1 mol 理想气体, 另一侧抽成真空。当抽去隔板后, 气体充满全部容器。则开始气体在一侧的数学概率和气体充满全部容器的数学概率分别为:

- (A) 1, $(\frac{1}{2})^L$ (B) $1, 2^L$ (C) $(\frac{1}{2})^L, 1$ (D) $2^L, 1$

8 在下列五个物理量中:

- (1) $(\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_{C \neq B}}$
(2) $(\partial \mu_B/\partial n_B)_{T,p,n_{C \neq B}}$

$$(3) (\partial H / \partial n_B)_{S, p, n_{C \neq B}}$$

$$(4) (\partial F / \partial n_B)_{T, p, n_{C \neq B}}$$

$$(5) (\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_{C \neq B}}$$

(A) (1)、(4)、(5) 是偏摩尔量; (1)、(3) 是化学势

(B) (1)、(4)、(5) 是偏摩尔量; (3)、(5) 是化学势

(C) (1)、(4)、(5) 是偏摩尔量; (2)、(3) 是化学势

(D) (1)、(2)、(4) 是偏摩尔量; (3)、(5) 是化学势

上述结论正确的是

9 1mol 理想气体从 p_1, V_1, T_1 分别经:

(1) 绝热可逆膨胀到 p_2, V_2, T_2

(2) 绝热恒外压下膨胀到 p'_2, V'_2, T'_2

若 $p_2 = p'_2$, 则:

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

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

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

(D) $T'_2 < T_2, V'_2 < V_2, S'_2 < S_2$

10 已知水的下列 5 种状态:

(1) 373.15 K, p^\ominus , 液态

(2) 373.15 K, $2p^\ominus$, 液态

(3) 373.15 K, $2p^\ominus$, 气态

(4) 374.15 K, p^\ominus , 液态

(5) 374.15 K, p^\ominus , 气态

下列 4 组化学势的比较, 哪个不正确?

(A) $\mu_2 > \mu_1$ (B) $\mu_5 > \mu_4$ (C) $\mu_3 > \mu_5$ (D) $\mu_3 > \mu_1$

11 1mol 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$, b 为不等于零的常数, 则下列结论正确的是:

(A) 其焓 H 只是温度 T 的函数

(B) 其内能 U 只是温度 T 的函数

(C) 其内能和焓都只是温度 T 的函数

(D) 其内能和焓不仅与温度 T 有关, 还与气体的体积 V_m 或压力 p 有关

12 273 K, 2×101.3 kPa 时, 水的化学势比冰的化学势:

(A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较

13 苯的正常沸点为 80°C , 估计它在沸点左右温度范围内, 温度每改变 1°C , 蒸气压的变化百分率约为:

(A) 3% (B) 13% (C) 47% (D) 难以确定

14 (1) NaOH 溶解于水

(2) 水溶液中, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

(3) HCl 气体溶于水, 生成盐酸

(4) $2\text{KClO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$



上述各体系在等温等压过程中熵值减少的是:

- (A) (2), (3) (B) (1), (4) (C) (4), (5) (D) (1), (2)

15 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性?

- (A) ΔH (B) ΔG (C) ΔS (D) ΔU

16 在水溶液中进行的反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, 若 NaCl 和 A , B , C 均不发生化学反应, 现在向体系中加入一定量的 NaCl , 则:

- (A) 反应速率增加 (B) 反应速率降低
(C) 反应速率不变 (D) 取决于 A 和 B 的性质

17 下列电池中, 哪一个可以用来测定 H_2O 的离子积 K_w ?

- (A) $\text{Pt, H}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) || \text{H}^+(a_2) | \text{H}_2(p_1), \text{Pt}$
(B) $\text{Pt, H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(C) $\text{Pt, O}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) || \text{H}^+(a_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(D) $\text{Pt, H}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) || \text{H}^+(a_2) | \text{O}_2(p_2), \text{Pt}$

18 有关 BET 吸附理论, 以下哪种说法不正确?

- (A) 吸附层之间通过非化学键力作用
(B) 吸附作用是吸附和解吸两个相反过程的平衡
(C) 吸附与分子的热运动有关
(D) 吸附第二层以后各层具有相同的吸附热

19 导致 Donnan 平衡产生的根本原因是:

- (A) 溶液浓度大, 大离子迁移速度慢
(B) 小离子浓度大, 影响大离子通过半透膜
(C) 大离子不能透过半透膜, 且因静电作用使小离子在膜两边浓度不同
(D) 大离子浓度大, 妨碍小离子通过半透膜

20 根据过渡态理论, Arrhenius 公式中的指前因子与以下那一个因素有关?

- (A) 反应分子发生有效碰撞的频率 (B) 形成过渡态的熵变
(C) 形成过渡态的路径 (D) 过渡态活化络合物零点能与反应物零点能之差

21 对处于平衡状态的液体, 下列叙述不正确的是:

- (A) 凸液面内部分子所受压力大于外部压力

- (B) 水平液面内部分子所受压力大于外部压力
- (C) 凹液面内部分子所受压力小于外部压力
- (D) 水平液面内部分子所受压力等于外部压力

22 一个玻璃毛细管在室温下插入水中, 液面上升的高度为 h_1 , 若在同样条件下插入含有阴离子表面活性剂的水溶液中上升的高度为 h_2 , 则

- (A) $h_1=h_2$ (B) $h_1>h_2$ (C) $h_1<h_2$ (D) 无法确定

23 在 25°C 下, 0.03 mol/kg 的 Na_3PO_4 水溶液的离子强度为

- (A) 0.09 mol/kg (B) 0.12 mol/kg (C) 0.03 mol/kg (D) 0.18 mol/kg

24 对于电动势为 E 的可逆电池, 电池反应的焓, 熵和 Gibbs 自由能的变化分别为 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$, 则在等温等压下, 反应的热效应为

- (A) $T\Delta_r S_m$ (B) $\Delta_r H_m$ (C) 0 (D) 与电池温度系数有关。

25 水在某固体上铺展, 界面张力 γ_{s-g} , γ_{l-s} 和 γ_{l-g} 之间的关系为

- (A) $\gamma_{l-g} + \gamma_{s-g} > \gamma_{l-s}$ (B) $\gamma_{s-g} - \gamma_{l-g} > \gamma_{l-s}$
- (C) $\gamma_{l-g} + \gamma_{l-s} > \gamma_{s-g}$ (D) $\gamma_{l-g} - \gamma_{l-s} > \gamma_{s-g}$

26 一级反应的半衰期为 $t_{1/2}$, 反应转化率从 50% 到 87.5% 所需反应时间为多少?

- (A) $1.75 t_{1/2}$ (B) $3 t_{1/2}$ (C) $2 t_{1/2}$ (D) $7 t_{1/2}$

27 25°C 时, 浓度为 0.1 和 0.01 mol/kg 的 KCl 溶液的液接电势为 $E_j(1)$, 相同条件下如将 KCl 溶液更换为 HCl , 其液接电势为 $E_j(2)$, 则

- (A) $E_j(1) > E_j(2)$ (B) $E_j(2) > E_j(1)$ (C) $E_j(2) = E_j(1)$ (D) 不能判断。

28 某基元反应在 100°C 时的 Arrhenius 活化能为 73.1 kJ/mol , 则反应的阈能应为

- (A) 3.15 kJ/mol (B) 73.1 kJ/mol (C) 71.2 kJ/mol (D) 158.4 kJ/mol

29 有关溶胶粒子的布朗运动, 以下哪种说法是不正确?

- (A) 布朗运动与介质粘度和温度有关
- (B) 溶胶体系中只有布朗运动, 没有分子热运动
- (C) 布朗运动与分子热运动的本质相同
- (D) 布朗运动将导致涨落现象的产生

30 有关 DLVO 理论, 以下哪种说法是不正确?

- (A) 能够定量描述胶体稳定性与粒子之间相互排斥和吸引作用之间的关系
- (B) 能够在理论上解释 Schulze-Hardy Rule
- (C) 仅适合胶体粒子表面带有电荷的体系
- (D) 能够阐述 ζ 电势的物理意义

二、计算题和问答题 (共 90 分)

1 (10 分)

在 288 K, 1 mol NaOH 溶解在 4.559 mol 水中, 溶液上方蒸气压为 596.5 Pa, 在此温度下, 纯水的蒸气压为 1705.0 Pa。试计算:

- (1) 该溶液中水的活度及活度系数;
- (2) 溶液中水的化学势和纯水相差多少?

2 (10 分)

银 (熔点为 960 °C) 和铜 (熔点为 1083 °C) 在 779 °C 时形成一最低共熔混合物, 其组成为含铜的摩尔分数 $x(\text{Cu}) = 0.399$ 。该体系有 α 和 β 两个固溶体, 在不同温度时其组成如下表所示:

$t / ^\circ\text{C}$	$x(\text{Cu})$ (固溶体中)	
	α	β
779	0.141	0.951
500	0.031	0.990
200	0.0035	0.999

(1) 绘制该体系的温度-组成图;

(2) 指出各相区的相态;

(3) 若有一含 Cu 的摩尔分数为 $x(\text{Cu}) = 0.20$ 的溶液冷却, 当冷却到 500 °C, α -固溶体占总量的摩尔分数为若干?

3 (10 分)

计算 293K 时 AgCl 在 0.01 mol/kg 的 NaCl 和 0.01 mol/kg NaNO₃ 溶液中的溶解度, 已知该温度下 AgCl 的活度积为 1.5×10^{-10} , AgCl 摩尔质量为 $143.4 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4 (10 分)

有一个电池是由 Ag 和 Ag-Au 合金电极及熔融 AgCl-NaCl 组成的, 当 Ag 在合金中的摩尔分数为 0.36 时, 475K 时电池电动势为 0.07653V, 计算合金中 Ag 的活度和活度系数。

5 (10 分)

292K 时某表面活性水溶液的表面张力与浓度之间的关系为 $\gamma = \gamma_0 - 13.1 \ln(1 + 20.2c)$, γ_0 为纯水的表面张力, 求饱和吸附时每个表面活性分子所占有的面积为多少平方纳米?

6 (10 分)

Cl_2 的平衡核间距为 $r = 2.00 \times 10^{-10} \text{ m}$, Cl 的相对原子质量为 35.5。

(1) 求 Cl_2 的转动惯量;

(2) 某温度下 Cl_2 的振动第一激发能级的能量为 kT , 振动特征温度为 $\Theta_v = 800 \text{ K}$, 求此时 Cl_2 的温度。

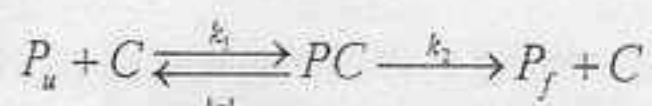
7 (10 分)

若某气体符合维里方程 $pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2)$,

求证 $(\partial H / \partial p)_T = -RT^2[(\partial B' / \partial T)_p + p(\partial C' / \partial T)_p]$ 。

8 (10 分)

某蛋白质 P 在某分子伴侣 C 帮助下进行折叠。未折叠的蛋白 P_u 先与 C 生成中间产物 PC (该过程为平衡过程, 正向和逆向反应速率常数分别为 k_1 和 k_{-1}), 中间产物 PC 经分解形成折叠的蛋白 P_f , 该步反应很慢, 折叠过程可表示为:



推导其折叠动力学方程。

9 (10 分)

什么是 ζ 电势? 用 ζ 电势说明溶胶的电泳和电渗现象。

科目名称:

物理化学

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

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

二、计算题和问答题 (共 90 分)

1 (10 分)

$$(1) \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 596.5 \text{ Pa} / 1705.0 \text{ Pa} = 0.3499 \quad (2 \text{ 分})$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 4.559 / (1 + 4.559) = 0.8201 \quad (2 \text{ 分})$$

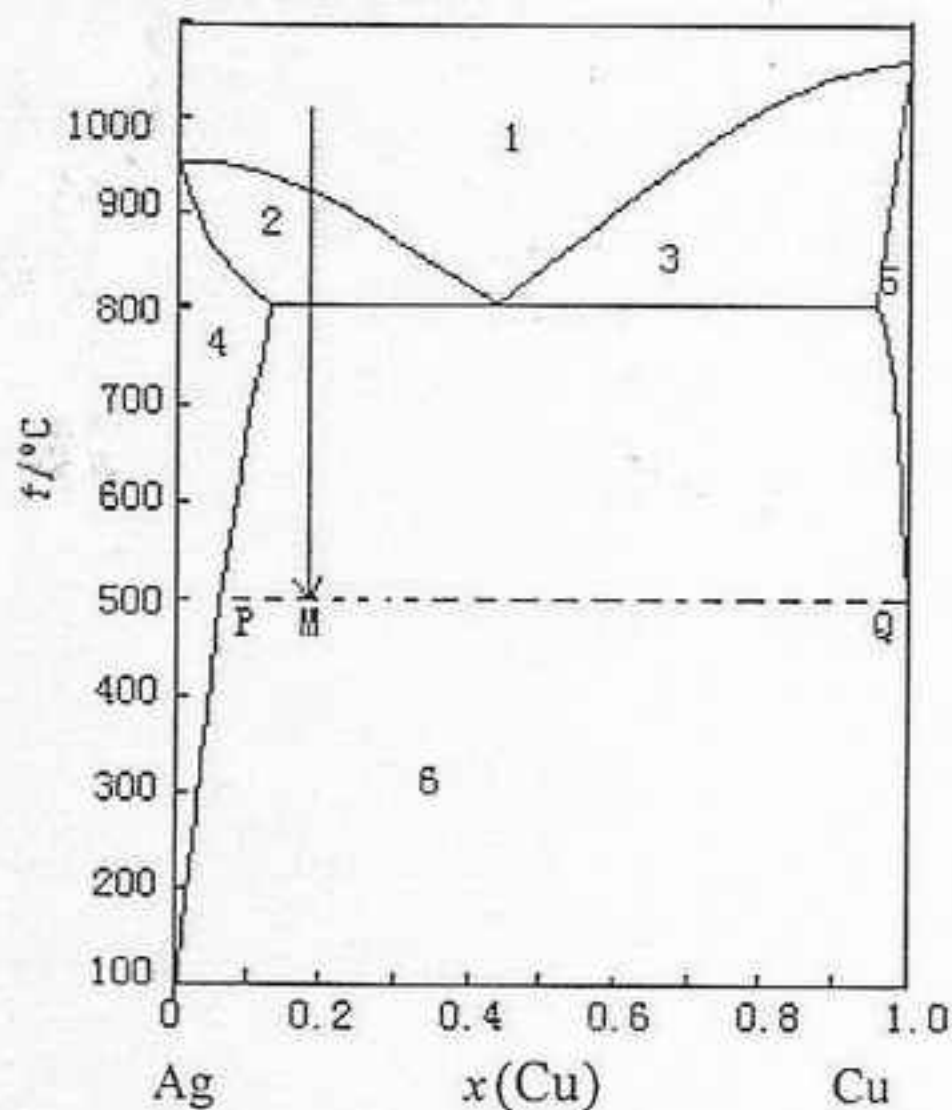
$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = a/x = 0.4266 \quad (2 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p) = RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -2514 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

2 (10 分)

答: (1) 依题给数据绘制相图如下:



(4 分)

(2) 各相区的相态如下表所示: (3 分, 各相区为 0.5 分)

相区	1	2	3	4	5	6
相态	熔液(l)	$\alpha(s)+l$	$\beta(s)+l$	固溶体(α)	固溶体(β)	$\alpha(s)+\beta(s)$

(3) 根据杠杆规则: (3 分)

$$[n(\alpha) + n(\beta)]x(\text{Cu}) = n(\alpha)x(\text{Cu})(\alpha) + n(\beta)x(\text{Cu})(\beta)$$

$$0.2[n(\alpha) + n(\beta)] = 0.031n(\alpha) + 0.99n(\beta)$$

$$0.845n(\alpha) = 3.95n(\beta)$$

$$x(\alpha) = n(\alpha) / n(\text{总}) = n(\alpha) / [n(\alpha) + n(\beta)] = 3.95 / [3.95 + 0.845] = 0.824$$

3 (10 分)

在 0.01 mol/kg 的 NaCl 中, 离子强度为 $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (2 分)

由德拜-休克尔公式

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times 1| \times \sqrt{0.01} = -0.0509$$

$$\gamma_{\pm} = 0.8894 \quad (2 \text{ 分})$$

$$K_{sp} = K_{ap} / \gamma_{\pm}^2 = 1.5 \times 10^{-10} / 0.8894^2 = 1.896 \times 10^{-10} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\frac{m(\text{Ag}^+)}{m^{\ominus}} = \frac{K_{sp}}{m(\text{Cl}^-) / m^{\ominus}} = \frac{1.896 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.896 \times 10^{-8} \quad (1 \text{ 分})$$

$$m(\text{Ag}^+) = 1.896 \times 10^{-8} \text{ mol/kg}$$

$$\text{AgCl 溶解度} = 1.896 \times 10^{-8} \text{ mol/kg} \times 143.4 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 2.72 \times 10^{-9} \quad (1 \text{ 分})$$

在 0.01 mol/kg 的 NaNO₃ 中, 离子强度为 $I = 0.01 \text{ mol/kg}$

由德拜-休克尔公式, 同样可得 $\gamma_{\pm} = 0.8894$

$$\frac{m}{m^{\ominus}} = \sqrt{K_{sp}} = \frac{\sqrt{K_{ap}}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\sqrt{1.5 \times 10^{-10}}}{0.8894} = 1.377 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{AgCl 溶解度} = 1.377 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} \times 143.4 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 1.98 \times 10^{-6} \quad (1 \text{ 分})$$

4 (10 分)

组成电池为: $\text{Ag(s)}|\text{AgCl-NaCl(熔融)}|\text{Ag-Au}$ 负极 $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}$ 正极 $\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag(Au)} + \text{Cl}^-$ 电池反应 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag(Au)}$ (4 分)

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}}$$

$$\ln a_{\text{Ag}} = -\frac{0.07653 \times 97500}{8.314 \times 475} = -1.870 \quad a_{\text{Ag}} = 0.154 \quad (4 \text{ 分})$$

$$\gamma_{\text{Ag}} = \frac{a_{\text{Ag}}}{x_{\text{Ag}}} = \frac{0.154}{0.36} = 0.428 \quad (2 \text{ 分})$$

5 (10 分)

$$\gamma = \gamma_0 - 13.1 \ln(1 + 20.2c)$$

$$\frac{d\gamma}{dc} = -\frac{13.1 \times 20.2}{1 + 20.2c} \quad (3 \text{ 分})$$

饱和时, $20.2c \gg 1$,

$$\Gamma_{\infty} = \frac{13.1 \times 20.2c}{8.31 \times 10^7 \times 292 \times 20.2c} = 5.40 \times 10^{-10} (\text{mol} / \text{cm}^2) \quad (4 \text{ 分})$$

$$\sigma = \frac{10^{14}}{5.40 \times 10^{-10} \times 6.02 \times 10^{23}} = 0.308 (\text{nm}^2 / \text{molecule}) \quad (3 \text{ 分})$$

6 (10 分)

$$\begin{aligned} \text{[答]} \quad ① \quad I &= [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] r^2 = [M(\text{Cl}) / 2L] r^2 \\ &= 1.18 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned} \quad (4 \text{ 分})$$

$$② \quad v = 1$$

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu = \frac{3}{2} h\nu = kT$$

$$h\nu/k = (2/3)T \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Theta_v = h\nu/k = (2/3)T$$

$$T = (3/2)\Theta_v = 3 \times 800 \text{ K} / 2 = 1200 \text{ K} \quad (3 \text{ 分})$$

7 (10 分)

[答] $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (4 分)

又 $V_m = (RT/p)(1 + B'p + C'p^2)$

故 $(\partial V_m / \partial T)_m = \partial(RT/p + RTB' + RTC'p) / \partial T$
 $= R/p + B'R + C'pR + RT(\partial B' / \partial T)_p + RTp(\partial C' / \partial T)_p$ (2 分)

故 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -RT^2[(\partial B' / \partial T)_p + p(\partial C' / \partial T)_p]$ (4 分)

8 (10 分)

反应由最后一步决定, 所以

$$r = -\frac{d[P_f]}{dt} = k_2[PC],$$

稳态近似, $\frac{d[PC]}{dt} = k_1[P_u][C] - k_{-1}[PC] - k_2[PC] = 0$, 所以 $[PC] = \frac{k_1[P_u][C]}{k_{-1} + k_2}$, 入得

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [P_u][C] = k[P_u]$$

9 (10 分) (本题回答只要基本点对即可)

双电层理论认为, 当固体与液体接触时, 由于固体对液体的选择性吸附或固体分子的电离, 使固液两相分别带有不同的电荷, 界面上形成双电层。双电层分为紧密层和扩散层, 两层之间的切动面与液体本体之间的电势差叫做 ζ 电势。

对于胶体粒子, 其表面是由紧密层和扩散层构成的, ζ 电势为胶粒与处于扩散层中离子之间的电势差。在外加电场作用下, 胶粒与扩散层中带相反电荷的离子的相向移动导致电泳的产生。

电渗作用中所用多孔膜为若干毛细管的集合, 每个毛细管中的管壁和液体之间都形成双电层结构。外加电场时, 固体及其表面溶剂化层(紧密层)不动, 而扩散层中与固体表面带相反电荷的离子发生移动, 因这些离子是溶剂化的, 因而可观察到分散介质的移动。

* 说明: 全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上, 否则, 一律无效。

试题名称: 物理化学B(可以使用计算器)

一、选择题(每小题 2 分, 共 60 分)

下面各题中有一个答案是正确的, 请选择之。

- 非理想气体是:
 - 独立的全同粒子体系
 - 相依的粒子体系
 - 独立的可别粒子体系
 - 定域的可别粒子体系
- 关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是:
 - 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零
 - 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量
 - 除偏摩尔吉布斯自由能外, 其他偏摩尔量都不等于化学势
 - 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式
- 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是:
 - H_2
 - CH_4
 - NO
 - CO_2
- 对于非理想溶液下面说法中正确的是:
 - 只有容量性质才有超额函数
 - 若某个溶液的超额熵为零, 则该溶液中任何一种成分的活度系数与温度成反比
 - 超额熵必为正值, 超额 Gibbs 自由能必为负值
 - 无热溶液是由化学性质相似, 分子大小差别不大的物质混合而成
- 在理想气体的 $S-T$ 图上, 任一条恒容线与任一条恒压线的斜率之比, 在恒温时所代表的含义是:
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=0$
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=\infty$
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_P/C_V$
 - $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_V/C_P$
- 在 300°C 时, 2 mol 某理想气体的吉布斯自由能 G 与赫姆霍兹自由能 F 的差值为:
 - $G-F=1.247 \text{ kJ}$
 - $G-F=2.494 \text{ kJ}$
 - $G-F=4.988 \text{ kJ}$
 - $G-F=9.977 \text{ kJ}$
- 正常沸点时液体气化为蒸气的过程在定压下升高温度时体系的 $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus$ 值应如何变化?
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus=0$
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus\geq 0$
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus<0$
 - $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus>0$
- 下列四种表述:
 - 等温等压下的可逆相变过程中, 体系的熵变 $\Delta S = \Delta H_{\text{相变}}/T_{\text{相变}}$
 - 体系经历一自发过程总有 $dS > 0$
 - 自发过程的方向就是混乱度增加的方向
 - 在绝热可逆过程中, 体系的熵变为零
 两者都不正确者为:
 - (1), (2)
 - (3), (4)
 - (2), (3)
 - (1), (4)

- 9 从热力学基本关系式可导出 $(\partial U/\partial S)_V$ 等于:
 (A) $(\partial H/\partial S)_p$ (B) $(\partial F/\partial V)_T$ (C) $(\partial U/\partial V)_S$ (D) $(\partial G/\partial T)_p$
- 10 2 mol H_2 和 2 mol Cl_2 在绝热钢筒内反应生成 HCl 气体, 起始时为常温常压。则:
 (A) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H = 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
 (B) $\Delta_r U < 0, \Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
 (C) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
 (D) $\Delta_r U > 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S = 0, \Delta_r G > 0$
- 11 (1) 处于标准态的 $CO_2(g)$ 和 $O_2(g)$, 其标准燃烧焓值为零
 (2) 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$, 而 K_p^\ominus 是由平衡时的组成表示的, 所以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示平衡时产物的吉布斯自由能与反应物的吉布斯自由能之差
 (3) 水在 $25^\circ C$, p^\ominus 下蒸发, 求算熵变的公式为 $\Delta S_m^\ominus = (\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus)/T$
 (4) 在恒温, 恒压下可逆电池反应, 求算熵变的公式为 $\Delta_r S_m = \Delta_r H_m/T$
 上述说法正确的是:
 (A) 1, 2 (B) 2, 3 (C) 1, 3 (D) 3, 4
- 12 理想气体自状态 p_1, V_1, T 等温膨胀到 p_2, V_2, T , 此过程的 ΔF 与 ΔG 的关系是:
 (A) $\Delta F > \Delta G$ (B) $\Delta F < \Delta G$ (C) $\Delta F = \Delta G$ (D) 无确定关系
- 13 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是:
 (A) 振动能 > 转动能 > 平动能
 (B) 振动能 > 平动能 > 转动能
 (C) 平动能 > 振动能 > 转动能
 (D) 转动能 > 平动能 > 振动能
- 14 下列四个偏微商中, 哪个不是化学势?
 (A) $(\partial U/\partial n_B)_{S, V, n_c}$ (B) $(\partial H/\partial n_B)_{S, p, n_c}$ (C) $(\partial F/\partial n_B)_{T, p, n_c}$ (D) $(\partial G/\partial n_B)_{T, p, n_c}$
- 15 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势:
 (A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较
- 16 温度, 压力和组成恒定时, 纯水的表面张力是指水与哪种物质接触的界面张力?
 (A) 饱和水蒸气 (B) 饱和了水蒸气的空气
 (C) 空气 (D) 含有水蒸气的空气
- 17 对于 Kohlrausch 离子独立移动定律, 以下哪种说法正确:
 (A) 仅适用于弱电解质溶液;
 (B) 仅适用于无限稀释的强电解质溶液;
 (C) 近似适用于稀的电解质溶液;
 (D) 可适用于胶体体系。
- 18 对于连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, 已知 $E_1 > E_2$, 若想提高产品 B 的百分数, 应该:

- (A) 增加原料 A (B) 及时移去 D (C) 降低温度 (D) 升高温度

19 对 ζ 电势的阐述, 正确的是:

- (A) ζ 电势与溶剂化层中离子浓度有关
(B) ζ 电势在无外电场作用下也可表现出来
(C) $|\zeta|$ 电势越大, 溶胶越不稳定
(D) $|\zeta|$ 电势越大, 扩散层中反号离子越少

20 一个玻璃毛细管在室温下插入水中, 当温度升至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 上升高度将会

- (A) 增加 (B) 无法确定 (C) 降低 (D) 不变

21 用压力将液体挤过毛细管多孔膜时, 膜的两端会产生电势差, 该电势差叫做

- (A) 浓差电势 (B) 流动电势 (C) 液接电势 (D) 沉降电势

22 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NaCl , NaOH 和 NH_4Cl 无限稀释摩尔电导率分别为 $1.265 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $2.487 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ 和 $1.499 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, 则 NH_4OH 的无限稀释摩尔电导率为

- (A) $2.721 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (B) $3.986 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
(C) $1.750 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (D) $2.626 \times 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

23 已知阴极和阳极的电势 $\varphi_{\text{阴}}$ 和 $\varphi_{\text{阳}}$, 当电极极化时, 将发生以下哪种变化?

- (A) 二者均变大 (B) 二者均变小
(C) $\varphi_{\text{阴}}$ 变大 $\varphi_{\text{阳}}$ 变小 (D) $\varphi_{\text{阴}}$ 变小, $\varphi_{\text{阳}}$ 变大

24 铁管的裂缝处往往比其它部位更易生锈, 这是因为

- (A) 在裂缝处更容易发生析氢腐蚀 (B) 在裂缝处更容易发生吸氧腐蚀
(C) 在裂缝处铁表面易形成浓差电池 (D) 在裂缝处去极化作用更强

25 当波长为 λ 的光线射入一分散体系, 其中分散相的半径为 r , 如 $\lambda < r$, 则会发生什么现象?

- (A) 反射 (B) 折射 (C) 散射 (D) 光吸收、反射和散射同时发生

- 26 以 Cd 为阴极电解 CdSO_4 溶液, 其阴极反应为 $\text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}} = 1) + 2e \rightarrow \text{Cd}(s)$, 该电极的还原电势为 -0.403V , 设 CdSO_4 溶液活度系数为 1, 已知氢的析出电势为 -0.414V , 则在阴极会发生
- (A) 同时析出氢与镉 (B) 只会析出氢 (C) 只会析出镉 (D) 无任何物质析出
- 27 某化学反应的半衰期($t_{1/2}$)与反应物的起始浓度(a)无关, 则该反应为
- (A) 零级 (B) 二级 (C) 一级 (D) 不一定
- 28 根据碰撞理论, Arrhenius 公式中的指前因子的物理意义是:
- (A) 碰撞截面 (B) 反应分子发生碰撞的频率 (C) 有效碰撞分数 (D) 反应截面
- 29 在粘度较大的体系中, 自由基反应的反应速率
- (A) 不受体系粘度影响 (B) 与反应温度关系很小
- (C) 受扩散控制 (D) 与反应分子形成“遭遇对”的平衡常数无关
- 30 向相同浓度的 AgI 溶胶中分别加入 CsNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 或 NH_4NO_3 使之发生聚沉, 则用量最少的电解质为:
- (A) CsNO_3 (B) KNO_3 (C) NaNO_3 (D) NH_4NO_3

二、计算题和问答题 (共 90 分)

1 (13 分)

在 573.15K 时, 将 1mol Ne (可视为理想气体) 从 1000kPa 经绝热可逆膨胀到 100kPa 。求 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF 和 ΔG 。已知在 573.15K , 1000kPa 下 Ne 的摩尔熵 $S_m = 144.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2 (10 分)

已知固体苯的蒸气压在 273.15K 时为 3.27kPa , 293.15K 时为 12.303kPa , 液体苯的蒸气压在 293.15K 时为 10.021kPa , 液体苯的摩尔蒸发热为 $34.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求

- (1) 303.15K 时液体苯的蒸气压;
- (2) 苯的摩尔升华热;
- (3) 苯的摩尔熔化热。

3 (10 分)

H , N 原子气体在 25°C 和 101325Pa 下的摩尔熵分别为多少?
已知电子基态简并度分别为 $g_{e,0}(\text{H}) = 2$, $g_{e,0}(\text{N}) = 4$, 电子只处于基态。
 $m(\text{H}) = 1.0079 \times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $m(\text{N}) = 14.0096 \times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4 (8 分)

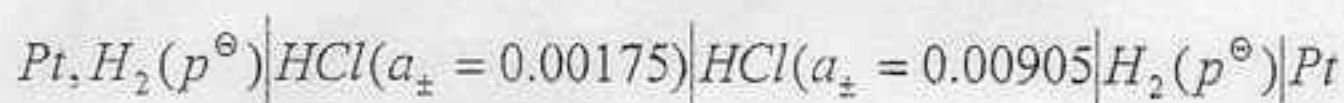
某油田向油井注水, 对水质要求之一是含氧量不超过 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 若河水温度为 293 K , 空气中含氧 21% , 293 K 时氧气在水中溶解的亨利常数为 $4.063 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。问 293 K 时用这种水作为油井用水, 水质是否合格?

5 (10 分)

298 K 下, 浓度为 0.02 mol/kg 的一元酸 HA 的电离度为 0.075 , 计算其电离常数 K_a 。

6 (8 分)

以下电池在 293 K 时的电动势为 0.01356 V , 计算 H^+ 的迁移数。

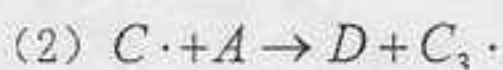


7 (9 分)

水和 0.05 mol/L 的阴表面活性剂 RSO_3Na 的水溶液的表面张力分别为 72.9 和 9.6 mN/m , 水在石蜡上的接触角为 111° , 该溶液在石蜡上的接触角为 62° , 计算吸附在石蜡-水界面上 RSO_3Na 的膜压力。

8 (7 分)

反应 $A = B + C_2$ 的反应历程如下:



其中 (2) 为慢反应, (1) 和 (3) 快速平衡反应, 写出其速率方程。

9 (5 分)

实验测定某固体的 $(\partial V / \partial T)_p = a + bp + cp^2$, 若将此固体在恒温下从 p_A 压缩到 p_B , 导出熵变 ΔS 的表达式。

10 (10 分)

阐述 DLVO 理论的要点, 并说明电解质与温度对溶胶稳定性的影响。

科目名称:

物理化学

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

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

二、计算题和问答题 (共 90 分)

1 (13 分)

[答] 因该过程为绝热可逆过程, 故 $Q=0$, $\Delta S=0$ (2 分)

$$T_2 = T_1 \exp[(R/C_{p,m}) \ln(p_2/p_1)] = 228.2 \text{ K} \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = -\Delta U = nC_{v,m}(T_1 - T_2) = 4.302 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U = -4.302 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = -7.171 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta F = \Delta U - nS_m(T_2 - T_1) = 45.45 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - nS_m(T_2 - T_1) = 42.58 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

2 (10 分)

$$\text{答: (1) } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{苯})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{10.02 \text{ kPa}} = \frac{34170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{293.15 \text{ K}} - \frac{1}{303.15 \text{ K}} \right)$$

$$p_2 = 15.91 \text{ kPa}$$

$$(2) \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{苯})}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{12.303 \text{ kPa}}{3.27 \text{ kPa}} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{苯})}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273.15 \text{ K}} - \frac{1}{293.15 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{苯}) = 44.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{苯}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{苯}) - \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{苯}) = 9.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10 \text{ 分})$$

3 (10 分)

[答] (1) 对 H₂ 气体

$$m = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (1 \text{ 分})$$

$$V = 24.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$S_m^\ominus = R \ln \left[\left\{ (2\pi mkT)^{3/2} / h^3 \right\} \times V/L \right] + (5/2)R + R \ln g_{e,0} \\ = 114.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

(2) 对 N₂ 气体

$$m = 2.34 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (1 \text{ 分})$$

$$V = 24.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$S_m^\ominus = (5/2)R + R \ln \left[\left\{ (2\pi mkT)^{3/2} / h^3 \right\} \times V/L \right] + R \ln g_{e,0} \\ = 155.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

4 (8 分)

[答] 亨利定律:

$$p_{\text{O}_2} = k_x x_{\text{O}_2}$$

$$x_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / k_x = 0.21 \times 101325 \text{ Pa} / 4.063 \times 10^5 \text{ Pa} \\ = 5.237 \times 10^{-6} \quad (2 \text{ 分})$$

在 1 m³ 水中:

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + 10^3 \text{ kg} / 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ = 5.237 \times 10^{-6}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0.2909 \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$$

O₂ 的质量为:

$$m_{\text{O}_2} = (0.2909 \text{ mol}) (0.032 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 9.31 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad (2 \text{ 分})$$

河水中: $9.31 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} > 1 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 含氧量超过规定标准, 不合格。 (2 分)

5 (10 分)



$$t=0 \quad m \quad 0 \quad 0$$

$$t=t_e \quad m(1-\alpha) \quad m\alpha \quad m\alpha$$

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 (0.02 \times \alpha)^2}{0.02 \times (1-\alpha)} \quad (4 \text{ 分})$$

$$I = \left[\frac{1}{2} (0.02 \times 1^2 + 0.02 \times 1^2) \times 0.075 \right] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/kg} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times \sqrt{1.5 \times 10^{-3}} = -1.97 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9556 \quad (3 \text{ 分})$$

$$K_a = \frac{0.9556^2 \times (0.02 \times 0.075)^2}{0.02 \times (1-0.075)} = 1.11 \times 10^{-4} \quad (1 \text{ 分})$$

6 (8 分)

$$E = E_c + E_j$$

$$E_j = E - E_c = 0.01356 + 0.0592 \times \lg(0.00175/0.00905) = -0.02869 \text{ (V)}$$

$$E_j = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+) _1}{(a_+) _2} = (2t_+ - 1) \times 0.0592 \lg \frac{0.00175}{0.00905}$$

$$t_+ = 0.8395$$

7 (9 分)

忽略 RSO_3Na 在气-液界面上的吸附

$$\gamma_{\text{石蜡/气}} - \gamma_{\text{石蜡/溶液}} = \gamma_{\text{溶液}} \cos 62^\circ = 9.6 \times 0.470 = 4.51 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{\text{石蜡/气}} - \gamma_{\text{石蜡/水}} = \gamma_{\text{水}} \cos 111^\circ = 72.9 \times (-0.3575) = -26.06 \text{ mN/m}$$

$$\pi = \gamma_{\text{石蜡/水}} - \gamma_{\text{石蜡/溶液}} = 4.51 + 26.06 = 30.6 \text{ mN/m}$$

8 (7 分)

因 (2) 为决速步

$$r = k_2[A][C\cdot]$$

$$\text{由 (1) 得 } K = \frac{[C\cdot]^2}{[C_2]}, [C\cdot] = K[C_2]^{1/2}$$

$$r = k_2 K^{1/2}[A][C_2]^{1/2}$$

$$r = k[A][C_2]^{1/2}$$

9 (5 分)

[答] 因为 $(\partial V / \partial T)_p = -(\partial S / \partial p)_T$
 所以 $(\partial S / \partial p)_T = -(a + bp + cp^2)$

(2 分)

$$\text{故 } \Delta S = \int_{p_A}^{p_B} (-a - bp - cp^2) dp$$

$$= -a(p_B - p_A) - (1/2)b(p_B^2 - p_A^2) - (1/3)c(p_B^3 - p_A^3)$$

$$= a(p_A - p_B) + (1/2)b(p_A^2 - p_B^2) + (1/3)c(p_A^3 - p_B^3)$$

(3 分)

10 (10 分) (本题只要将以下思想答出即可)

DLVO 理论要点: 胶体稳定性由胶粒之间的吸引作用和排斥作用决定。吸引能与粒子间距离和粒子的大小与特性有关。排斥能主要与粒子所带电荷的数目和粒子间距离, 表面电位分布等有关。
 电解质影响: 加入电解质时降低了 ζ 电势, 胶粒间静电排斥作用下降而聚沉。其中: (1) 与胶粒带相反电荷 (反离子) 的离子价数越高, 聚沉越甚; (2) 反离子价数相同时, 聚沉能力取决于感胶离子序; (3) 同性离子价数越高, 电解质聚沉能力越低; (4) 有机化合物离子具有很强的聚沉能力; (5) 电解质浓度越高, 聚沉越甚。

温度影响: 温度升高时, 胶粒动能增加, 胶粒之间碰撞而结合的几率增加, 因而提高温度溶胶稳定性下降。

(可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

1. 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)

2. 1 mol 范德华气体的 $(\partial S/\partial V)_T$ 应等于:

- (A) $R/(V_m - b)$ (B) R/V_m (C) 0 (D) $-R/(V_m - b)$

3. 已知在 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 66 662 Pa, 液体 B 的饱和蒸气压为 1.01325×10^5 Pa, 设 A 和 B 构成理想液体混合物, 则当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 A 的物质的量分数应为:

- (A) 0.200 (B) 0.300 (C) 0.397 (D) 0.603

4. 室温下, $10p^\ominus$ 的理想气体绝热节流膨胀至 $5p^\ominus$ 的过程有:

- (1) $W > 0$ (2) $T_1 > T_2$ (3) $Q = 0$ (4) $\Delta S > 0$

其正确的答案应是:

- (A) (3), (4) (B) (2), (3) (C) (1), (3) (D) (1), (2)

5. 对恒沸混合物的描述, 下列各种叙述中哪一种是不正确的?

- (A) 与化合物一样, 具有确定的组成
 (B) 不具有确定的组成
 (C) 平衡时, 气相和液相的组成相同
 (D) 其沸点随外压的改变而改变

6. H_2O 分子气体在室温下振动运动时 $C_{V,m}$ 的贡献可以忽略不计。则它的 $C_{p,m}/C_{V,m}$ 值为 (H_2O 可当作理想气体):

- (A) 1.15 (B) 1.4 (C) 1.7 (D) 1.33

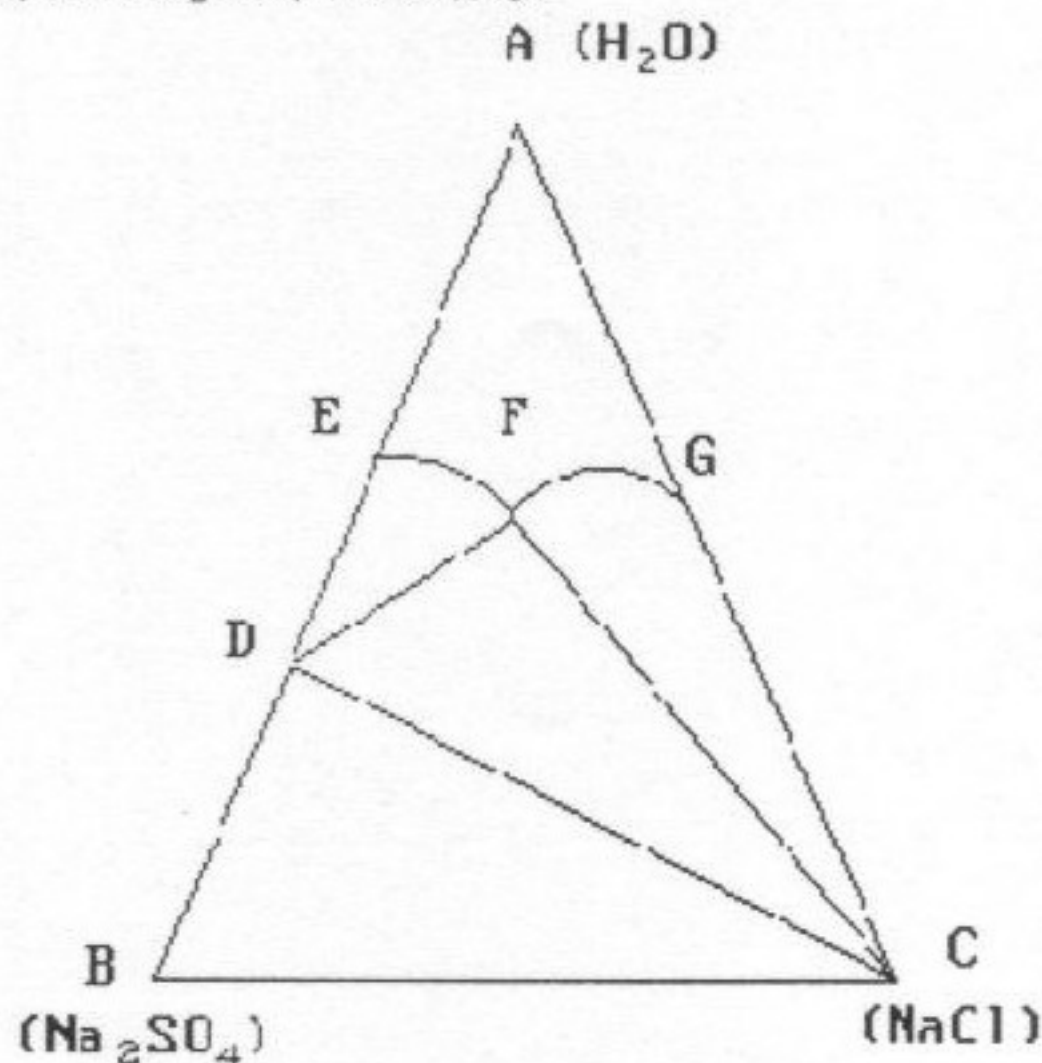
7. 气体 CO 和 N_2 有相近的转动惯量和相对分子摩尔质量, 在相同温度和压力时, 两者平动和转动熵的大小为:

- (A) $S_{t,m}(\text{CO}) = S_{t,m}(\text{N}_2)$, $S_{r,m}(\text{CO}) > S_{r,m}(\text{N}_2)$
 (B) $S_{t,m}(\text{CO}) > S_{t,m}(\text{N}_2)$, $S_{r,m}(\text{CO}) > S_{r,m}(\text{N}_2)$
 (C) $S_{t,m}(\text{CO}) = S_{t,m}(\text{N}_2)$, $S_{r,m}(\text{CO}) < S_{r,m}(\text{N}_2)$
 (D) $S_{t,m}(\text{CO}) = S_{t,m}(\text{N}_2)$, $S_{r,m}(\text{CO}) = S_{r,m}(\text{N}_2)$

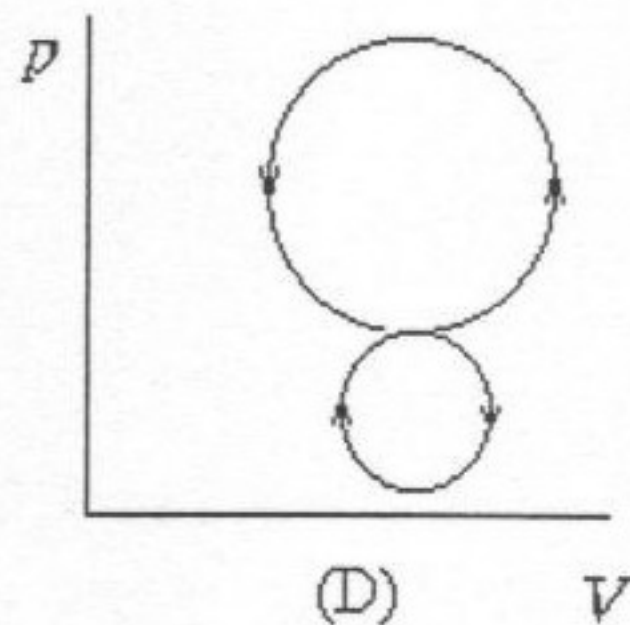
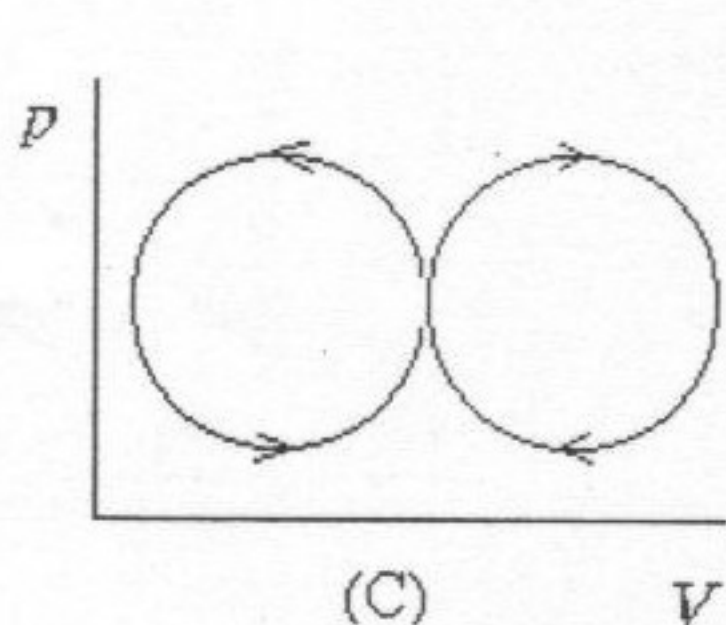
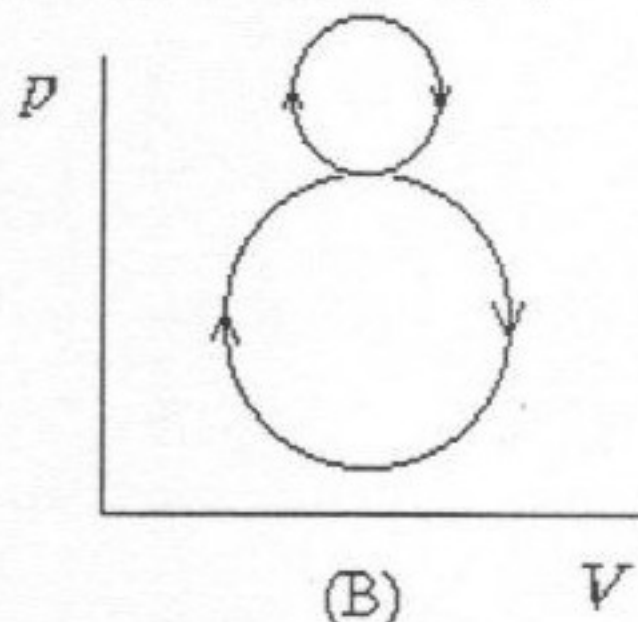
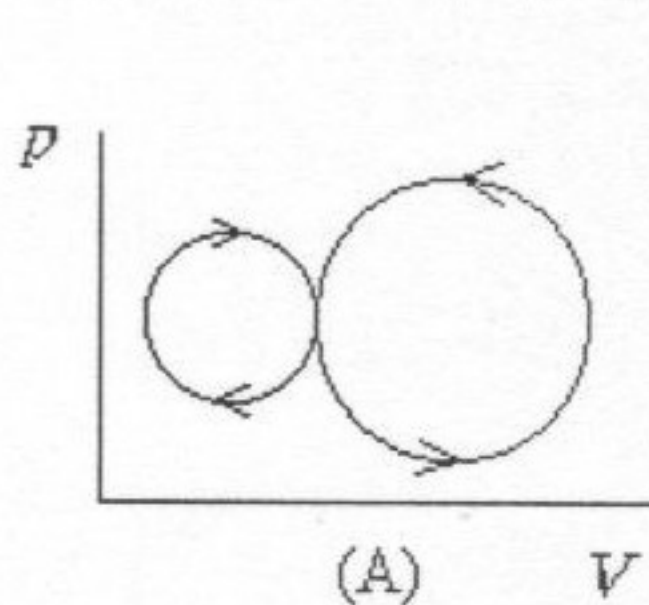
8. $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的三元系中, Na_2SO_4 和 H_2O 能形成水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (D), 在 DBC 区中

存在的是:

- (A) 水合物 D 和溶液
- (B) 水合物 D 和纯 Na_2SO_4 及纯 NaCl 三相共存
- (C) 水合物 D, NaCl 和组成为 F 的溶液
- (D) 纯 NaCl , 纯 Na_2SO_4 和水溶液



9. $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的一个平衡物系, 其组分数为:
 (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
10. 按下列路线循环一周, 哪种情况的功 W 是大于零的:



11. $\Delta H = Q_p$, 此式适用于下列那个过程:
 (A) 理想气体从 101325 Pa 反抗恒定的外压 101325 Pa 膨胀到 101325 Pa
 (B) 0°C , 101325 Pa 下冰融化成水
 (C) 电解 CuSO_4 水溶液
 (D) 气体从 (298 K, 101325 Pa) 可逆变化到 (373 K, 101325 Pa)

12. 若 $[\partial \ln(p/p^\ominus)/\partial y_A]_T < 0$, 即气相中 A 组分增加 dy_A , 总压 p 降低, 则下列诸结论中正确的是:

- (A) 气相中 A 组分浓度小于液相中 A 组分浓度
- (B) 气相中 A 组分浓度大于液相中 A 组分浓度
- (C) 气相中 A 组分浓度等于液相中 A 组分浓度
- (D) 上述结论都不对

13. 在温度 T 时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 并且已知在 p^\ominus 压力下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 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) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$, $T_f^* > T_f$

14. 当以 5 mol H_2 气与 4 mol Cl_2 气混合, 最后生成 2 mol HCl 气。若以下式为基本单元, 则反应进度 ξ 应是:



15. 恒温恒压条件下, 某化学反应若在电池中可逆进行时吸热, 据此可以判断下列热力学量中何者一定大于零?

- (A) ΔU (B) ΔH (C) ΔS (D) ΔG

16. 晴朗的天空呈蓝色的原因是

- (A) 红光波长长, 透射作用强 (B) 蓝光波长短, 透射作用强
- (C) 红光波长长, 散射作用强 (D) 蓝光波长短, 散射作用强

17. 下列各物质在水的稀溶液中摩尔浓度相同, 哪一种溶液表面发生负吸附?

- (A) 戊醇 (B) 丁酸 (C) 蔗糖 (D) 十六烷基三甲基溴化铵

18. 胶束形成时,

- (A) 接触角增大 (B) 溶液表面张力急剧下降
- (C) 表面活性剂分子尚未聚集 (D) 溶液表面张力有所降低

19. 某可逆电池反应的 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_m$ 和焓变 $\Delta_r H_m$ 的关系为:

- (A) $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m$ (B) $\Delta_r H_m > \Delta_r G_m$ (C) $\Delta_r H_m < \Delta_r G_m$ (D) 三种可能性均有

20. 研究化学反应中一次碰撞行为, 可采用以下哪些方法?

- (A) 中子散射 (B) 交叉分子束 (C) 闪光光解 (D) 拉曼光谱

21. 根据 Schulze-Hardy 规则, 对于给定的溶胶, 当加入带有相反电荷的离子时, 其聚沉值

- (A) 与加入离子的价数无关
- (B) 对于 1, 2, 3 价的异性离子, 其聚沉值之比约为 1:4:9
- (C) 对于 1, 2, 3 价的异性离子, 其聚沉值之比约为 1:2:3
- (D) 对于 1, 2, 3 价的异性离子, 其聚沉值之比约为 729:11:1

22. 根据碰撞理论, Arrhenius 公式中的指前因子的物理意义是:
 (A) 碰撞截面 (B) 反应分子发生碰撞的频率
 (C) 有效碰撞分数 (D) 反应截面
23. 用压力将液体挤过毛细管多孔膜时, 膜的两端会产生电势差, 该电势差为
 (A) 液接电势 (B) 浓差电势 (C) 流动电势 (D) 沉降电势
24. 对 ζ 电势的阐述, 正确的是:
 (A) ζ 电势与溶剂化层中离子浓度无关 (B) ζ 电势因外电场的存在而存在
 (C) ζ 电势越大, 溶胶越稳定 (D) ζ 电势均为正值
25. 根据 DLVO 理论, 决定溶胶相对稳定的主要因素为:
 (A) Brown 运动 (B) 胶粒的 ζ 电位
 (C) 胶粒间的吸引能和排斥能的相对大小 (D) 范德华力
26. 对于链反应, 以下描述正确的是:
 (A) 任何链反应的动力学均可用稳态近似处理 (B) 有的反应动力学可用平衡假设法处理
 (C) 包括链引发, 链增长和链终止三步 (D) 不可能引起爆炸
27. 在一定温度下, 稀释强电解质溶液, 则其电导率 κ 与摩尔电导 Λ_m 变化为:
 (A) κ 与 Λ_m 均增大 (B) κ 的变化不确定, Λ_m 增大
 (C) κ 与 Λ_m 均减少 (D) κ 减少, Λ_m 增大
28. 对于连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, 已知 $E_1 > E_2$, 若想提高产品 D 的产率, 应该:
 (A) 升高温度 (B) 降低温度 (C) 增加原料 A (D) 及时移去 B
29. 以某金属 M 为阴极电解 MSO_4 溶液, 其阴极反应为 $M^{2+} (a_{M^{2+}} = 1) + 2e \rightarrow M(s)$, 如该电极的还原电势与氢的还原电势接近, 则在阴极会发生
 (A) 同时析出氢与 M (B) 只会析出氢 (C) 只会析出 M (D) 无任何物质析出
30. 有关 Debye-Hückel-Onsager 电导理论以下说法不正确的是
 (A) 离子氛会对中心离子产生弛豫力 (B) 电泳效应减低了离子的运动速率
 (C) 能从理论上说明 Kohlrausch 经验公式 (D) 不适合外加电场下的电解质溶液

二、计算题 (5 小题, 共 55 分)

1. (15 分)

某气体状态方程为 $pV = n(RT + Bp)$, 始态为 $p_1 T_1$, 该气体经绝热真空膨胀后终态压力为 p_2 , 试求该过程的 Q , W 及气体的 ΔU , ΔH , ΔF , ΔG , ΔS 。

2. (10 分)

已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86 \text{ K}$, 振动特征温度 $\Theta_v = 3340 \text{ K}$, 试求在 298.15 K 及 p^\ominus 时 N_2 的标准摩尔平动熵、转动熵、振动熵及摩尔总熵。

3. (10 分)

固体 CO_2 的蒸气压与温度间的经验式为:

$$\ln(p/\text{Pa}) = -3116 \text{ K}/T + 27.537$$

已知熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m = 8326 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 三相点的温度为 217 K 。试求出液体 CO_2 的蒸气压与温度的经验关系式。

4. (10 分)

298.15 K , p^\ominus 下, 苯 (1) 和甲苯 (2) 混合成理想液体混合物, 求下列过程所需的最小功。

(1) 将 1 mol 苯从 $x_1 = 0.8$ (状态 1) 稀释到 $x_1 = 0.6$ (状态 2);

(2) 将 1 mol 苯从状态 2 分离出来。

5. (10 分)

某物质 A 在 20°C 时为固体, 在 30°C 时熔化。假定水在 $20-35^\circ\text{C}$ 表面张力为 0.0721 N/m , A 熔化前与水的接触角为 90° , 试求水与 A 的粘附功, 浸润功和铺展系数。如 A 熔化后, 其表面张力为 0.502 N/m , 水-A 的界面张力为 0.385 N/m , A 能否在水表面铺展?

三、问答题 (3 小题, 共 35 分)

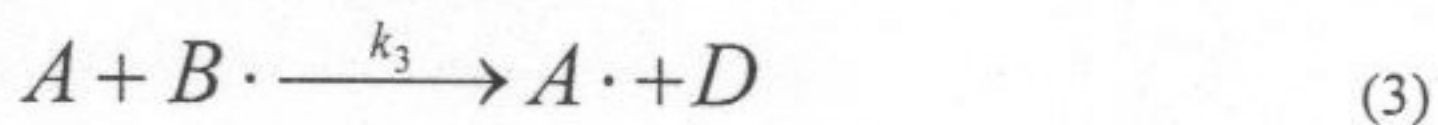
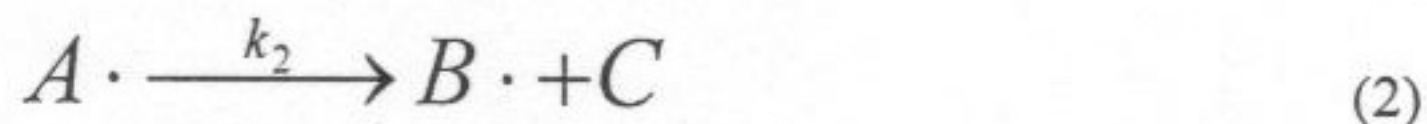
1. (10 分)

用热力学公式, 推导双组份溶液中的 Gibbs 吸附公式 $\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$, 其中 a_2 为溶液中溶质的

活度, γ 为溶液的表面张力, Γ_2 为溶质的表面超额 (提示: 选择溶剂组份的表面超额 $\Gamma_1 = 0$ 的 Gibbs 几何界面为参考点)。

2. (10 分)

某有机化合物 A 的热分解为链反应, 反应机理为:



其中 $A\cdot$ 和 $B\cdot$ 为自由基, $H\cdot$ 为氢自由基, C 和 D 为中间产物, G 为最终产物, A 的分解为几级反应?

3. (15 分)

阐述 Lindemann 单分子反应理论, 并解释对同一个单分子反应, 为什么不同条件下有不同的反应级数。

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

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

二、计算题 (5 小题, 共 55 分)

1. 15 分

[答] 绝热过程 $Q=0$, 真空膨胀 $W=0$, $\Delta U=Q-W=0$ (3 分)

因为 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p = 0$

$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV = C_V dT = 0$ 所以温度不变

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = nB(p_2 - p_1) \quad (5 \text{ 分})$$

$$\Delta_{sys} S = \int_{p_1}^{p_2} -(\partial V/\partial T)_p dp = nR \ln(p_1/p_2)$$

$$\Delta_{surr} S = -Q/T = 0$$

$$\Delta_{iso} S = nR \ln(p_1/p_2) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -nRT_1 \ln(p_1/p_2) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ &= nB(p_2 - p_1) - nRT_1 \ln(p_1/p_2) \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

2. 10 分

[答] N_2 分子 $M_r = 28$, $\sigma = 2$, $p = p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} S_{t,m}^\ominus(298.15 \text{ K}) &= R[(3/2)\ln M_r + (5/2)\ln T - \ln(p/p^\ominus) - 1.164] \\ &= 150.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

$$S_{r,m}^\ominus(298.15 \text{ K}) = R \ln(T/\sigma \Theta_r) + R = 41.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} S_{v,m}^\ominus(298.15 \text{ K}) &= -R \ln[1 - \exp(-\Theta_v/T)] + R(\Theta_v/T)/[\exp(\Theta_v/T) - 1] \\ &= 0.0014 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

$$S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{v,m}^\ominus = 191.48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

3. 10 分

[答] 已知 $\ln(p/\text{Pa}) = -3116 \text{ K}/T + 27.537$

对固气平衡: $[\text{dln}(p/\text{Pa})/\text{dT}] = \Delta_{\text{sub}}H_m/RT^2$

$$[\text{dln}(p/\text{Pa})/\text{dT}] = 3116 \text{ K}/T^2 = \Delta_{\text{sub}}H_m/RT^2$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = 25906 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = \Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{fus}}H_m = 17580 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

三相平衡时:

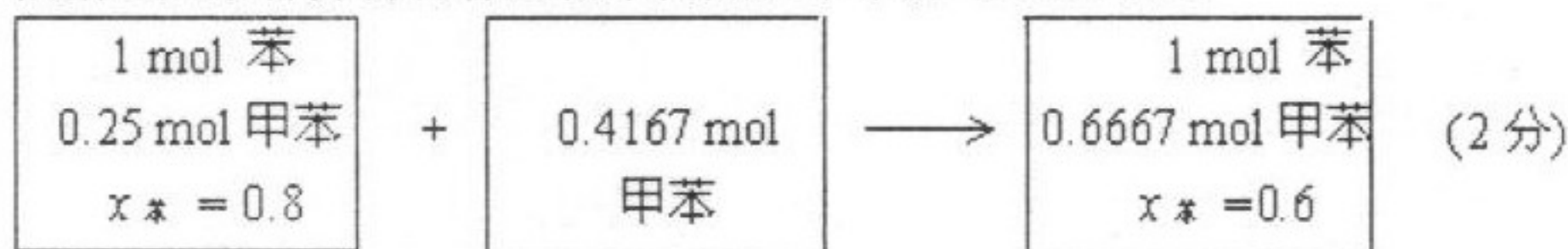
$$-\Delta_{\text{vap}}H_m/RT + B = -3116 \text{ K}/T + 27.537 \quad B = 22.922 \quad (3 \text{ 分})$$

所以液体 CO_2 的蒸气压与温度的经验关系为:

$$\ln(p/\text{Pa}) = -\Delta_{\text{vap}}H_m/RT + 22.922 = -2115 \text{ K}/T + 22.922 \quad (2 \text{ 分})$$

4. 10 分

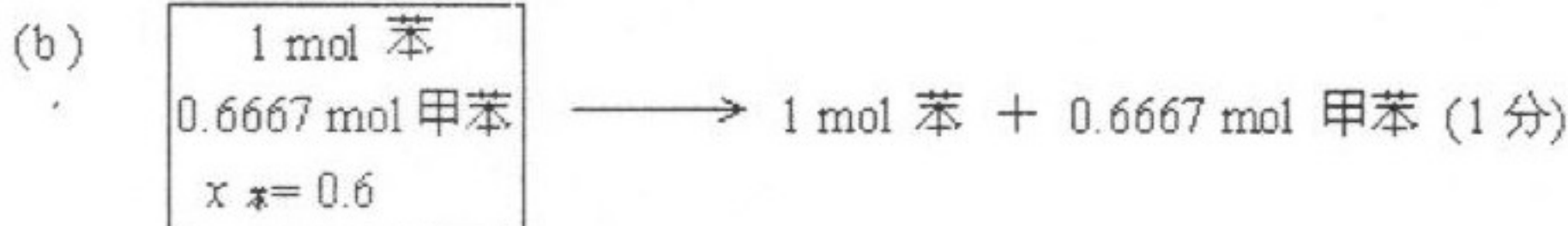
[答] (a) 根据已知条件算得稀释过程中需加入甲苯为 0.6667 mol



$$\Delta G = G_{\text{终}} - G_{\text{始}}$$

$$= [1 \text{ mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.6) + 0.6667 \text{ mol}(\mu_2^* + RT\ln(1-0.6))]_{\text{终}} \\ - [1 \text{ mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.8) + 0.4167 \text{ mol} \mu_2^* + 0.25 \text{ mol}(\mu_2^* + RT\ln 0.2)]_{\text{始}} \\ = -1230 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})$$

$$W_f = -\Delta G = 1230 \text{ J}$$



$$\Delta G = G_{\text{终}} - G_{\text{始}}$$

$$= [1 \text{ mol}(\mu_1^* + 0.6667 \mu_2^*)]_{\text{终}} - [1 \text{ mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.6) + 0.6667 \text{ mol}(\mu_2^* + RT\ln 0.4)]_{\text{始}} \\ = 2781 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})$$

$$W_f = -\Delta G = -2781 \text{ J} \quad (1 \text{ 分})$$

5. 10 分

[答] 粘附功:

$$(1) W_a = \gamma_{\text{水}}(1+\cos\theta) = 0.0721 \times (1+0) = 0.0721 \text{ (N/m)}$$

$$\text{浸润功} \quad W_i = \gamma_{\text{水}} \cos\theta = 0.721 \times 0 = 0$$

$$\text{铺展系数} \quad S = \gamma_{\text{水}}(\cos\theta-1) = 0.0721 \times (0-1) = -0.0721 \text{ (N/m)}$$

$$(2) S_{\text{水}/A} = \gamma_A - \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{水}-A} = 0.502 - 0.0721 - 0.385 = 0.0449 \text{ (N/m)}$$

$$S_{A/\text{水}} = \gamma_{\text{水}} - \gamma_A - \gamma_{\text{水}-A} = 0.0721 - 0.502 - 0.385 = -0.815 \text{ (N/m)}$$

$S_{\text{水}/A} > 0$, 水能在 A 上铺展。 $S_{A/\text{水}} < 0$, A 不能在水表面铺展。

三、问答题 (3 小题, 共 45 分)

1. 10 分

[答] 对于一双组份体系

$$U^s = TS^s - pV^s + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (1)$$

将上式微分,

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - pdV^s - V^s dp + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (2) \quad (2 \text{ 分})$$

对于表面相, 由热力学第一, 第二定律

$$dU^s = TdS^s - pdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (3) \quad (2 \text{ 分})$$

(2) - (3), 并使用恒温, 恒压条件, 则

$$d\gamma = -\sum_i \left(\frac{n_i^s}{A} \right) d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (4) \quad (1 \text{ 分})$$

对于两组份体系

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (5) \quad (1 \text{ 分})$$

恒温下, 令 $\Gamma_1 = 0$,

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (6) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{又, } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (7)$$

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT d \ln a_2 \quad (8) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{即 } \Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (9)$$

2. 10 分

[答] 按照质量作用定律

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_3[A][B\cdot] \quad (1)$$

$$\text{稳态近似: } \frac{d[A\cdot]}{dt} = k_1[A] - k_2[A\cdot] + k_3[A][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] = 0 \quad (2) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\frac{d[B\cdot]}{dt} = k_2[A\cdot] - k_3[A][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] = 0 \quad (3) \quad (2 \text{ 分})$$

(2) + (3)

$$k_1[A] - 2k_4[A\cdot][B\cdot] = 0 \quad (4)$$

$$[A\cdot] = \frac{k_1[A]}{2k_4[B\cdot]} \quad (5) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\frac{k_2 k_1 [A]}{2k_4 [B\cdot]} - k_3 [A][B\cdot] - \frac{k_1 [A]}{2} = 0 \quad (6) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{即: } [B\cdot]^2 + k_1 / 2k_3 [B\cdot] - k_1 k_2 / 2k_3 k_4 = 0 \quad (7)$$

[B·]为以上二元一次方程的解 ([B·]>0), 只与各速率常数有关, 故[B·]也为常数

(1) 可写为

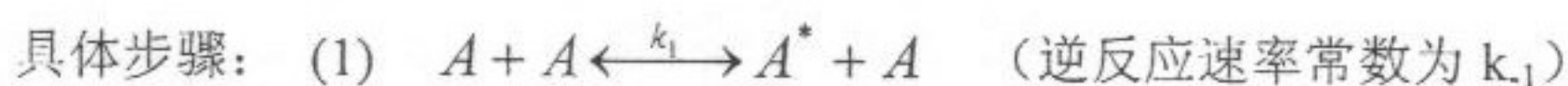
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2 \text{ 分})$$

反应为一级

3. 15 分

[答] Lindermann 单分子反应理论认为, 单分子反应经过相同分子间碰撞达到活化状态, 获得足够能量的活化分子经过一分子内部的能量传递, 方使化学键断裂。因而, 在碰撞之后和进行反应之间出现一段停滞时间。 (5 分)

其机理为:



对于为活化分子 A^* , 反应达稳态时

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A][A^*] - k_2 [A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (2 \text{ 分})$$

则总反应速率为

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (2 \text{ 分})$$

当 A^* 转化为产物的速率远大于 A^* 的消活化速率时, $k_2 \gg k_{-1} [A]$

$$r = k_1 [A]^2 \quad \text{反应表现为二级} \quad (1 \text{ 分})$$

反之, 当 A^* 转化为产物的速率远小于 A^* 的消活化速率时, $k_2 \ll k_{-1} [A]$

$$r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A] = k[A] \quad \text{反应表现为一级} \quad (1 \text{ 分})$$

通常情况下, 介于二者之间。 (1 分)

2008 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。可以使用计算器

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分。只有一个答案正确)

1. 2 mol CO_2 的转动能 U_r 为:
(A) $(1/2)RT$ (B) RT (C) $(3/2)RT$ (D) $2RT$
2. 对于一定量的理想气体, 下列过程可能发生的是:
(1) 对外作功, 同时放热
(2) 体积不变, 而温度上升, 并且是绝热过程, 无非体积功
(3) 恒压下绝热膨胀
(4) 恒温下绝热膨胀
(A) (1),(4) (B) (2),(3) (C) (3),(4) (D) (1),(2)
3. 对于气相反应, 当体系总压力 p 变化时,
(A) 对 K_f^\ominus 无影响 (B) 对 K_r 无影响
(C) 对 K_p^\ominus 无影响 (D) 对 K_f^\ominus , K_r , K_p^\ominus 均无影响
4. 对于非理想溶液下面说法中正确的是:
(A) 只有容量性质才有超额函数
(B) 若某个溶液的超额熵为零, 则该溶液中任何一种成分的活度系数与温度成反比
(C) 超额熵必为正值, 超额 Gibbs 自由能必为负值
(D) 无热溶液是由化学性质相似, 分子大小差别不大的物质混合而成
5. 能量零点的不同选择, 在下面诸结论中哪一种说法是错误的:
(A) 影响配分函数的计算数值 (B) 影响 U , H , F , G 的数值
(C) 影响 Boltzmann 分布数 N_i^* 的数值 (D) 影响能级能量 ϵ_i 的计算数值
6. 下面叙述中不正确的是:
(A) 对于理想气体, $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 之差一定是 R
(B) 对于实际气体, 若吸收相同的热量, 则体系在恒容过程中的温度升高值一定大于恒压过程
(C) 对于实际气体, 若吸收相同的热量, 则体系在恒容过程中的内能改变一定小于恒压过程
(D) 对于单原子晶体, 当温度足够高时, $C_{v,m}$ 约为 $3R$

7. 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势:
 (A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较
8. 对于下列的四种表述:
 (1) 因为 $\Delta H=Q_p$, 所以只有等压过程才有 ΔH
 (2) 因为 $\Delta H=Q_p$, 所以 Q_p 也具有状态焓数的性质
 (3) 公式 $\Delta H=Q_p$ 只适用于封闭体系
 (4) 对于封闭体系经历一个不作其它功的等压过程, 其热量只决定于体系的始态和终态上述诸结论中正确的是:
 (A) (1), (4) (B) (3), (4) (C) (2), (3) (D) (1), (2)
9. 在理想气体的 $S-T$ 图上,任一条恒容线与任一条恒压线的斜率之比,在恒温时所代表的含义是:
 (A) $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=0$ (B) $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=\infty$
 (C) $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_V/C_P$ (D) $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_V/C_P$
10. 当体系将热量传递给环境之后, 体系的焓:
 (A) 必定减少 (B) 必定增加
 (C) 必定不变 (D) 不一定改变
11. 在某温度下, 当 B 溶解于 A 中形成溶液时, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积时, (设 B 的偏摩尔体积大于零), 若增加压力则 B 在 A 中的溶解度将:
 (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定
12. 比较如下两筒氮气化学势的大小 (γ 为逸度系数), 答案应为:

$\begin{array}{c} \text{N}_2(\text{g}), 1 \text{ mol}, 300 \text{ K} \\ p^\ominus, \text{理想气体} \\ \mu_1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}_2(\text{g}), 1 \text{ mol}, 300 \text{ K} \\ 10p^\ominus, \gamma=0.1, \text{实际气体} \\ \mu_2 \end{array}$
--	--

$\begin{array}{c} \text{N}_2(\text{g}), 1 \text{ mol}, 300 \text{ K} \\ 10p^\ominus, \gamma=0.1, \text{实际气体} \\ \mu_2 \end{array}$
--

- (A) $\mu_1 > \mu_2$ (B) $\mu_1 < \mu_2$
 (C) $\mu_1 = \mu_2$ (D) 不能比较其相对大小
13. 将一个容器用隔板隔成体积相等的两部分, 在一侧充入 1 mol 理想气体, 另一侧抽成真空。当抽去隔板后, 气体充满全部容器。则开始气体在一侧的数学概率和气体充满全部容器的数学概率分别为:
 (A) $1, (\frac{1}{2})^L$ (B) $1, 2^L$ (C) $(\frac{1}{2})^L, 1$ (D) $2^L, 1$
14. 将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中, 恒温到 400 K, NH_4HCO_3 按下式分解并达到平衡: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 体系的组分数 C 和自由度 f 为:
 (A) $C = 2, f = 1$ (B) $C = 2, f = 2$
 (C) $C = 1, f = 0$ (D) $C = 3, f = 2$

15. 某一水溶液中有 n 种溶质, 其摩尔分数分别是 x_1, x_2, \dots, x_n , 若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开, 当达到渗透平衡时水面上的外压为 p_w , 溶液面上外压为 p_s , 则该体系的自由度数为:

- (A) $f = n$ (B) $f = n+1$ (C) $f = n+2$ (D) $f = n+3$

16. 一定温度和压力下, 在胶体体系中每个胶粒的平均动能为 ϵ_c , 每个溶剂分子的平均动能为 ϵ_s , 根据 Einstein 有关 Brown 运动的理论, 则

- (A) $\epsilon_c > \epsilon_s$ (B) $\epsilon_c < \epsilon_s$ (C) $\epsilon_c = \epsilon_s$ (D) 很难断定

17. 对于稀的水溶液中的反应, $A^- + B^{2-} \rightarrow C^{2-} + D^-$, 当溶液中加入一定量的 NaCl 时, 反应速率会

- (A) 增加 (B) 降低 (C) 不变 (D) 以上可能性都有

18. 对于一级反应, 当反应物已作用的分数为 $1/y$ 时, 所需时间为:

- (A) $\frac{1}{k_1} \ln \frac{y}{y-1}$ (B) $\frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{y}$ (C) $\frac{0.692}{k_1}$ (D) $\frac{1}{k_1} \ln y$

19. 在什么条件下, 实验活化能 (E_a), 临界活化能 (E_c), 势垒 (E_b) 和 0 K 时的能量差 (E_0) 数值近似相等?

- (A) E_c 很小 (B) E_b 很小 (C) 基态振动频率很高 (D) 温度很低

20. 某可逆电池反应的 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_m$ 和焓变 $\Delta_r H_m$ 的关系为:

- (A) $\Delta_r H_m - \Delta_r G_m = 0$ (B) $\Delta_r H_m - \Delta_r G_m < 0$
(C) $\Delta_r H_m - \Delta_r G_m > 0$ (D) 三种均可能。

21. 有关胶体电动现象的 Guoy-Chapman 模型, 以下哪些说法是正确的?

- (A) 溶液中与固体表面离子电荷相反的离子全部紧密排列在固体表面
(B) 双电层包括紧密层和切动面
(C) 双电层包括紧密层和扩散层
(D) 明确了 ζ 电势的物理意义

22. 298 K 下, 浓度为 0.1 和 0.01 mol/kg 的 KCl 溶液的液接电势为 $E_j(1)$, 如将 KCl 溶液更换为 HCl 溶液, 其它条件完全相同, 设其液接电势为 $E_j(2)$, 则:

- (A) $E_j(1) > E_j(2)$ (B) $E_j(1) < E_j(2)$ (C) $E_j(1) = E_j(2)$ (D) 不能断定

23. 对于接触角, 以下哪种说法正确?

- (A) 接触角是液体表面张力和液-固界面张力之间的夹角
 (B) 接触角是气-固界面张力和液-固界面张力之间的夹角
 (C) 接触角越大说明液体越能在固体表面铺展
 (D) 接触角越小, 浸润功越大
24. 一定浓度下, 某强电解质的摩尔电导率为 $1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 若在该溶液中加入 1.5 m^3 的纯水, 此时摩尔电导率
- (A) 降低 (B) 增高 (C) 不变 (D) 不能确定
25. 对于原电池, 在外电路中有电流通过时, 其电极的变化规律是
- (A) 正极不可逆电势比可逆电势更负
 (B) 阴极不可逆电势比可逆电势更正
 (C) 阳极电势高于阴极电势
 (D) 负极电势高于正极电势
26. 对于 Debye-Hückel-Onsager 电导理论中的弛豫效应和电泳效应, 以下哪种描述是正确的?
- (A) 弛豫效应使摩尔电导增加, 电泳效应使摩尔电导减少
 (B) 弛豫效应使摩尔电导减少, 电泳效应使摩尔电导增加
 (C) 二者均使摩尔电导增加
 (D) 二者均使摩尔电导减少
27. 在 H_2 在 O_2 中的燃烧反应, 以下哪些说法是不正确的
- (A) 该反应是支链反应
 (B) 在该反应过程中, 自由基增加数目大于成倍增加。
 (C) 该反应中没有链中止
 (D) 稳态近似法不能用于该反应
28. 当激发分子从激发三重态 T_1 上的某一能态跃迁到基态 S_0 态时所发生的光物理过程叫做:
- (A) 荧光 (B) 磷光 (C) 系间窜跃 (D) 振动弛豫
29. 在细的孔道中很容易发生毛细凝聚现象, 下列哪个公式可以解释该现象?
- (A) Young-Laplace 方程 (B) Gibbs 吸附公式
 (C) BET 公式 (D) Kelvin 公式

30. 当光射入分散体系后, 下列哪些现象会产生?

- (A) 如分散相粒子的尺寸大于入射光波长, 主要发生光的散射
- (B) 如分散相粒子的尺寸小于入射光波长, 主要发生光的散射
- (C) 如分散相粒子的尺寸大于入射光波长, 不会产生任何光的散射
- (D) 如分散相粒子的尺寸与入射光波长相当, 不会产生任何光的散射

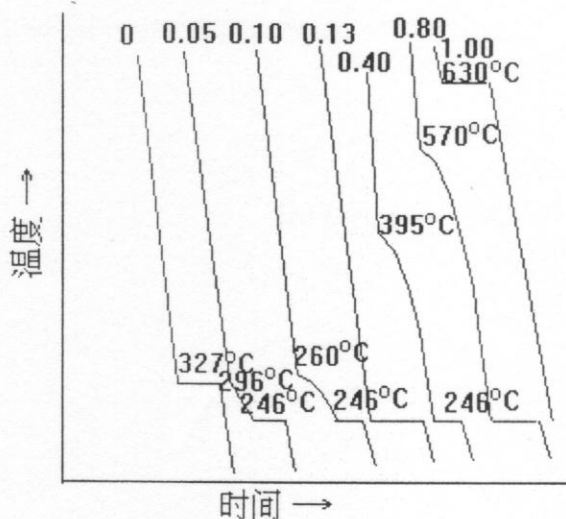
二、计算题 (第 1 小题 15 分, 第 2、3、4 小题各 10 分, 第 5 小题 5 分, 共 50 分)

1. 4 g Ar (可视为理想气体, 其摩尔质量 $M(\text{Ar})=39.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 在 300 K 时, 压力为 506.6 kPa, 今在等温下反抗 202.6 kPa 的恒定外压进行膨胀。试分别求下列两种过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF 和 ΔG 。

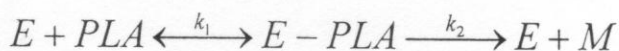
- (1) 若变化为可逆过程;
- (2) 若变化为不可逆过程。

2. 请找出同位素分子系列 H_2 , D_2 , HD 的转动惯量和转动特征温度之间的关系。(三个分子的核间距离近似相等)

3. 根据下面 Pb-Sb 体系的步冷曲线, 绘制 Pb-Sb 相图, 并指明各相区的相数、相态及自由度。



4. 聚乳酸 (PLA) 在酶 (E) 催化下的降解为产物 M, 其反应为:



其中第一步为可逆反应, 且逆反应的速率常数为 $k_{-1} = 1.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, 而 $k_1 = 1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 3.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 。求该反应的米氏常数。当反应速率 r 达最大值 r_m 的 5/6 时, PLA 的浓度为多少?

5. 试计算 1mol CO₂(理想气体)经过下列过程从 0℃ 升到 300℃ 所需要的热量。

(1) 在等压下

(2) 在等容下

已知: $C_{p,m}(\text{CO}_2) = \{26.78 + 42.68 \times 10^{-3} T/\text{K} - 146.4 \times 10^{-7} (T/\text{K})^2\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

三、证明题 (每小题 10 分, 共 30 分)

1. 证明 (1) $TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$ 。

(2) 已知物质的等温压缩系数 κ 和绝热压缩系数 κ_S 分别为

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad \text{试证明 } \frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

2. 一定温度下, 密度为 ρ 和摩尔质量为 M 的无机化合物可形成半径为 r 的微米级粒子, 该粒子在水中的饱和浓度为 c , 如固-液界面张力为 γ_{l-s} , 该化合物的大块固体在水中的溶解度为 c_0 , 证明:

$$\frac{\gamma_{l-s}}{r} = K \ln \frac{c}{c_0}$$

其中 K 在一定温度下为常数。

3. 用热力学的基本关系式推导界面张力(γ)与温度(T)的关系。

四、问答题 (10 分)

什么是 ζ 电势? 用 ζ 电势说明溶胶的电泳和电渗现象。

2008 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 60 分, 只有一个正确答案)

- | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1. (D) | 2. (A) | 3. (A) | 4. (B) | 5. (C) | 6. (C) |
| 7. (A) | 8. (B) | 9. (D) | 10. (D) | 11. (A) | 12. (C) |
| 13. (C) | 14. (C) | 15. (C) | 16. (C) | 17. (A) | 18. (A) |
| 19. (D) | 20. (D) | 21. (C) | 22. (B) | 23. (A) | 24. (B) |
| 25. (A) | 26. (D) | 27. (C) | 28. (B) | 29. (D) | 30. (B) |

二、计算题 (第 1 小题 15 分, 第 2、3、4 小题各 10 分, 第 5 小题 5 分, 共 50 分)

- [答] (1) $\Delta U = \Delta H = 0$ (2 分)

$Q_R = W_R = nRT \ln(p_1/p_2) = 228.9 \text{ J}$ (2 分)

$\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) = 0.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (2 分)

$\Delta F = \Delta G = -nRT \ln(p_1/p_2) = -228.9 \text{ J}$ (2 分)

(2) 状态函数的变化同 (1)

$\Delta U = \Delta H = 0$ (1 分)

$\Delta F = \Delta G = -228.9 \text{ J}$ (2 分)

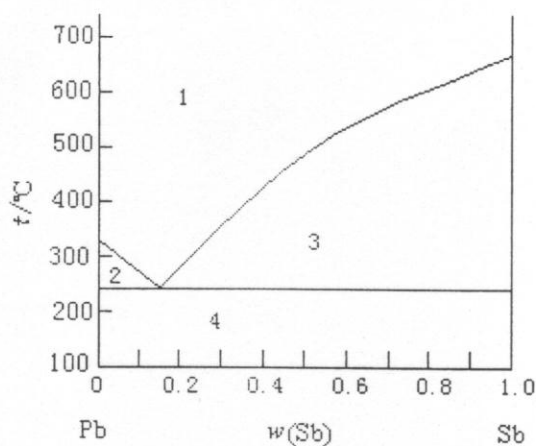
$\Delta S = 0.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (1 分)

$Q_{IR} = W_{IR} = p_2(V_2 - V_1) = nRT(1 - p_2/p_1) = 149.9 \text{ J}$ (3 分)
- [答] 转动惯量 $I = \mu r_0^2$, 对于同位素分子系列 H_2 , D_2 , HD , r_0 近似相同, 而 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ (3 分)

所以 $I(\text{H}_2) : I(\text{HD}) : I(\text{D}_2) = 1/2 : 2/3 : 4/4 = 3 : 4 : 6$ (2 分)

转动特征温度: $\Theta_r = h^2 / 8\pi^2 I k$ (3 分)

所以 $\Theta_r(\text{H}_2) : \Theta_r(\text{HD}) : \Theta_r(\text{D}_2) = 1/I(\text{H}_2) : 1/I(\text{HD}) : 1/I(\text{D}_2) = 4 : 3 : 2$ (2 分)
- [答] 依题给数据绘制相图如下:



(6 分)

各相区的相数、相态、自由度列于下表:

(4 分)

相区	1	2	3	4
相数	1	2	2	2
相态	熔化物(l)	l+Pb(s)	l+Sb(s)	Pb(s)+Sb(s)
自由度	2	1	1	1

4. 酶催化的米氏常数

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{1.0 \times 10^2 + 3.0 \times 10^2}{1.0 \times 10^7} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad (2 \text{ 分})$$

因 $r = \frac{dc_p}{dt} = k_2 c_{ES} \dots\dots\dots (1) \quad (1 \text{ 分})$

E-PCL 分解为 PCL 很慢, 设 PCL 浓度为 c_S , 用稳态近似

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E c_S}{k_{-1} + k_2} = \frac{c_E c_S}{K_M} \dots\dots\dots (3) \quad (2 \text{ 分})$$

因 $c_{E,0} = c_E + c_{ES}$ 故 $c_E = c_{E,0} - c_{ES}$ 代入 (2) $c_{ES} = \frac{c_{E,0} c_S}{K_M + c_S}$

代入 (1) $r = \frac{k_2 c_{E,0} c_S}{K_M + c_S} \dots\dots\dots (4) \quad (2 \text{ 分})$

当 $c_S \gg K_M$ 时, $r = r_m = k_2 c_{E,0}$

$$\frac{r}{r_m} = \frac{k_2 c_{E,0} c_S / (K_M + c_S)}{k_2 c_{E,0}} = \frac{c_S}{K_M + c_S}$$

$$\frac{5}{6} = \frac{c_S}{K_M + c_S} \quad (2 \text{ 分})$$

$$c_S = 5K_M = 5 \times 4.0 \times 10^{-5} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)} \quad (1 \text{ 分})$$

$$5. \text{ [答]} \quad (1) \quad Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = 12\,630 \text{ J} \quad (2.5 \text{ 分})$$

$$(2) \quad Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = 10\,140 \text{ J} \quad (2.5 \text{ 分})$$

三、证明题 (每小题 10 分, 共 30 分)

1. [答] (此题可以有多种方法解答, 只要正确就可给分。下面列出一种答案)

(1) 设 $S = S(p, V)$, 则 (1 分)

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (3 \text{ 分}) \\ &= \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \end{aligned}$$

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (1 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \dots\dots\dots [1] \quad (1 \text{ 分})$$

由题 (1) 中 TdS 方程可知, 当 $dS = 0$ 时, $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\frac{C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V} \dots [2] \quad (2 \text{ 分})$

将[2]式代入[1]式得

$$\frac{\kappa}{\kappa_S} = -\frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \quad (2 \text{ 分})$$

2. [答] 大块固体与其饱和蒸气达平衡且设饱和蒸气为理想气体, 则

$$\mu^s = \mu^g = \mu^\phi(T) + RT \ln \frac{p_0}{p^\phi} \dots\dots\dots (1) \quad (1 \text{ 分})$$

p_0 为大块固体的饱和蒸气压。当大块固体溶于溶剂并达到溶解平衡时,

$$\mu^s = \mu_B^l = \mu_B^g = \mu^\phi(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\phi} \dots\dots\dots (2) \quad (1 \text{ 分})$$

式中 p_B 为溶液平衡的气相中固体溶质的分压。由 (1) 和 (2) 知:

$$p_0 = p_B$$

对于半径为 r 的小颗粒, $p_r = p_B(r)$

$$\text{故: } \frac{p_r}{p_0} = \frac{p_B(r)}{p_B} \quad (2 \text{ 分})$$

设固体在溶剂中的蒸气服从亨利定律, $p_B = k_{aB} \approx k c_0$, $p_B(r) = k_{aB}(r) \approx k c_r$

$$\text{所以, } \frac{p_r}{p_0} = \frac{c_r}{c_0} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{由 Kelvin 公式, } RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma_{s-l}M}{\rho r} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{故: } RT \ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2\gamma_{s-l}M}{\rho r} \quad (1 \text{ 分})$$

一定温度下, 将 R , T , M , ρ 为常数, 则 $\frac{\gamma_{l-s}}{r} = K \ln \frac{c}{c_0}$, K 为常数。(1 分)

3. 对于表面相

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \dots\dots\dots (1) \quad (2 \text{ 分})$$

$$dF = -SdT - VdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \dots\dots\dots (2) \quad (2 \text{ 分})$$

由 (1) 和 (2) 可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, p, n_B} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, p, n_B} \dots\dots\dots (3) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, V, n_B} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, V, n_B} \dots\dots\dots (4) \quad (2 \text{ 分})$$

温度一定时, 因扩大单位界面面积时, 导致熵增加,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_B} > 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} > 0$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B} < 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_B} < 0 \quad (2 \text{ 分})$$

所以，温度一定时，温度增加，导致界面张力减少。

四、问答题（10 分）

根据双电层理论，当固体与液体接触时，由于固体对液体的选择性吸附或固体分子的电离，使固液两相分别带有不同的电荷，界面上形成双电层。双电层分为紧密层和扩散层，两层之间的切面与液体本体之间的电势差叫做 ζ 电势。（4 分）

对于胶体粒子，其表面是由紧密层和扩散层构成的， ζ 电势为胶粒与处于扩散层中离子之间的电势差。在外加电场作用下，胶粒与扩散层中带相反电荷的离子的相向移动导致电泳的产生。（3 分）

电渗作用中所用多孔膜为若干毛细管的集合，每个毛细管中的管壁和液体之间都形成双电层结构。外加电场时，固体及其表面溶剂化层（紧密层）不动，而扩散层中与固体表面带相反电荷的离子发生移动，因这些离子是溶剂化的，因而可观察到分散介质的移动。（3 分）

2009 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。可以使用非编程计算器

一、选择题 (共 66 分, 每题 3 分): 在下列各题中有一个答案是正确的, 请选择之。

- 某低压下的气相反应, 在 $T=200\text{ K}$ 时 $K_p=8.314\times 10^2\text{ Pa}$, 则 $K_c/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 是:
(A) 5×10^2 (B) 14×10^6 (C) 14×10^3 (D) 0.5
- (1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和
(2) 对于纯组分, 则化学势等于其 Gibbs 自由能
(3) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Henry 定律
(4) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律
上述诸说法正确的是:
(A) (1), (2) (B) (2), (3) (C) (2), (4) (D) (3), (4)
- 理想溶液具有一定的热力学性质。在下面叙述中哪个是错误的。
(A) $\Delta_{\text{mix}} V=0$ (B) $\Delta_{\text{mix}} F=0$ (C) $\Delta_{\text{mix}} H=0$ (D) $\Delta_{\text{mix}} U=0$
- 理想气体在等温条件下, 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) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$
- 300 K 时, 某分子的基态能量是 $6.21\times 10^{-21}\text{ J}$, 其玻耳兹曼因子为:
(A) 1.5 (B) -1.5 (C) 0.223 (D) 4.48
- 在 298 K 时, 向甲苯的物质的量分数为 0.6 的大量的苯-甲苯理想溶液中, 加入 1 mol 纯 苯, 这一过程苯的 $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ 为:

	$\Delta G/\text{J}$	$\Delta H/\text{J}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
(A)	0	0	0
(B)	-1266	0	4.274
(C)	-2270	0	7.618
(D)	-542.6	0	1.821
- 将氧气分装在同一气缸的两个气室内, 其中左气室内氧气状态为 $p_1 = 101.3\text{ kPa}$, $V_1 = 2\text{ dm}^3$, $T_1 = 273.2\text{ K}$; 右气室内状态为 $p_2 = 101.3\text{ kPa}$, $V_2 = 1\text{ dm}^3$, $T_2 = 273.2\text{ K}$; 现将气室中间的隔板抽掉, 使两部分气体充分混合。此过程中氧气的熵变为:

- (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S < 0$ (C) $\Delta S = 0$ (D) 都不一定
8. 在 300 K 时, 液体 A 和 B 部分互溶形成 α 和 β 两个平衡相, 在 α 相, A 的摩尔分数为 0.85, 纯 A 的饱和蒸气压是 22 kPa, 在 β 相中 B 的摩尔分数为 0.89, 将两层液相视为稀溶液, 则 A 的亨利常数为:
 (A) 25.88 kPa (B) 200 kPa (C) 170 kPa (D) 721.2 kPa
9. 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
10. 粒子的配分函数 q 是:
 (A) 一个粒子的
 (B) 对一个粒子的玻耳兹曼因子取和
 (C) 粒子的简并度和玻耳兹曼因子的乘积取和
 (D) 对一个粒子的所有可能状态的玻耳兹曼因子取和
11. 下述说法哪一个正确? 某物质在临界点的性质:
 (A) 与外界温度有关 (B) 与外界压力有关
 (C) 与外界物质有关 (D) 是该物质本身特性
12. 双原子分子的振动配分函数 $q = \{1 - \exp(-h\nu/kT)\}^{-1}$ 是表示:
 (A) 振动处于基态
 (B) 选取基态能量为零
 (C) 振动处于基态且选基态能量为零
 (D) 振动可以处于激发态, 选取基态能量为零
13. 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)
14. 一定量的理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 等温压缩, (2) 绝热压缩到具有相同压力的终态, 以 H_1, H_2 分别表示两个终态的焓值, 则有:
 (A) $H_1 > H_2$ (B) $H_1 = H_2$ (C) $H_1 < H_2$ (D) $H_1 \geq H_2$
15. 在等体积等浓度的 AgNO_3 和 KI 的混合液中, 加入适量的 HAc 和 NaNO_3 , 则胶粒将
 (A) 优先吸附 Ac^- 离子带负电 (B) 优先吸附 NO_3^- 离子带负电
 (C) 优先吸附 H^+ 离子带正电 (D) 优先吸附 Na^+ 离子带正电
16. 将大分子电解质 NaR 的水溶液用半透膜和水隔开, 达到唐南 (Donnan) 平

衡时,膜外水的 pH 值

- (A) 大于 7 (B) 小于 7 (C) 等于 7 (D) 不能确定

17. 欲比较各种电解质的导电能力的大小,更为合理的应为

- (A) 电解质的电导率值 (B) 电解质的摩尔电导率值
(C) 电解质的电导值 (D) 电解质的极限摩尔电导率值

18. 298K 时,摩尔电导率 $\lambda_m(\text{LiI})$ 、 $\lambda_m(\text{H}^+)$ 、 $\lambda_m(\text{LiCl})$ 的值分别为 $1.17 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $3.50 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。LiCl 中 Li^+ 的迁移数为 0.34, 假设上述电解质完全电离, 则 HI 中 H^+ 的迁移数为

- (A) 0.18 (B) 0.82 (C) 0.34 (D) 0.66

19. 电极 $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+/\text{Pt}$ 的电势 $\varphi_1^\ominus = 1.250\text{V}$, 电极 $\text{Ti}^+, \text{Ti}/\text{Pt}$ 的电势 $\varphi_2^\ominus = -0.336\text{V}$, 则电极 $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+/\text{Pt}$ 的电势 φ_3^\ominus 为

- (A) 0.305 V (B) 0.721 V (C) 0.914 V (D) 1.586 V

20. 某反应具有一个有助于反应进行的活化熵, 使反应速率常数比 $\Delta^*S_m^\ominus = 0$ 时大 1000 倍, 则反应的实际 $\Delta^*S_m^\ominus$ 为:

- (A) $57.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $25.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $120.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) 无法求解

21. 通常称为表面活性物质的就是指当其加入于液体后

- (A) 能降低液体表面张力 (B) 能增大液体表面张力
(C) 不影响液体表面张力 (D) 能显著降低液体表面张力

22. 对于大多数纯液体其表面张力随温度的变化率是:

- (A) $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p > 0$ (B) $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p < 0$
(C) $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p = 0$ (D) 无一定变化规律

二、计算题 (共 84 分, 第 1 小题 14 分, 其他各题 10 分)

1. (1) 试由热力学第一定律和熵的定义推导:

$$dS = (1/T)(\partial U/\partial T)_V dT + (1/T)[(\partial U/\partial V)_T + p]dV$$

(2) 利用上式计算 1 mol 范德华气体在恒温下体积由 V_1 可逆地变到 V_2 时的 ΔU 和 ΔG 。

2. 已知 p^\ominus 下, 苯和甲苯的沸腾温度和汽化热分别为 353.35 K, $30724.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 383.75 K, $31993.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (汽化热可视为与温度无关)。今以苯和甲苯组成溶液。试问若使该溶液在 p^\ominus , 373.15 K 沸腾, 其组成应为如何? 设所指条件下溶液和气体均视为理想的。

3. 已知铋与镉不形成化合物, 在固态也不互溶, 并知下列数据:

物质	熔点 T_f/K	熔化焓 $\Delta_{fus}H_m/kJ\cdot mol^{-1}$
Bi	544.5	10.88
Cd	594	6.07

假设 Bi 与 Cd 形成的熔液是理想的, 请作出 Cd-Bi 的 $T-x$ 相图, 并由图上求出低共熔温度与低共熔物的组成。

4. 电池: $Ag|AgCl(s)|KCl(aq.)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$, 在 298K 时的电动势 $E = 0.0455V$, 电动势温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.38 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$, 写出该电池的反应式, 并求出反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及可逆放电时的热效应 Q_r 。

5. 298K、 p^\ominus 压力时, 以 Pt 为阴极, C (石墨) 为阳极, 电解含 $CdCl_2$ 浓度为 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 和 $CuCl_2$ 浓度为 $0.02 mol \cdot kg^{-1}$ 的水溶液, 若电解过程中超电势可忽略不计, 假设活度系数均为 1, 已知: $\varphi^\ominus(Cd^{2+}, Cd) = -0.402 V$, $\varphi^\ominus(Cu^{2+}, Cu) = 0.337 V$, $\varphi^\ominus(Cl^-, Cl_2) = 1.360 V$, $\varphi^\ominus(O_2, H_2O) = 1.229 V$ 。试问:

- (1) 何种金属先在阴极析出?
- (2) 第二种金属析出时, 至少需加多少电压?
- (3) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度为多少?
- (4) 事实上 $O_2(g)$ 在石墨上有超电势, 若超电势为 $0.6V$, 则阳极上首先应发出什么反应?

6. 若一级反应: $A \rightarrow \text{产物}$, 其初始速率 $r_0 = 1 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$, 反应进行 1 小时后速率为 $r = 0.25 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$ 。求速率常数 k , 半衰期 $t_{1/2}$ 及初始浓度 $[A]_0$ 。

7. 乙炔 C_2H_2 热分解反应是双分子反应, 其临界能为 $190.2 kJ \cdot mol^{-1}$, 分子直径为 $5 \times 10^{-8} cm$, 求:

- (1) 800K、 p^\ominus 下在单位时间、单位体积内分子碰撞数 Z ;
- (2) 反应速率常数;
- (3) 初始反应速率。

8. 473K 时, 测定氧在某催化剂上的吸附作用, 当氧的平衡压力为 $101.325 kPa$ 及 $1013.25 kPa$ 时, 每千克催化剂吸附氧的量分别为 $2.5 dm^3$ 和 $4.2 dm^3$ (已经换算至标准状况下的体积), 设该吸附作用服从兰缪尔 (Langmuir) 公式, 试计算当氧的吸附量为饱和值的一半时氧的平衡压力为多少?

一、选择题 (共 22 题 每小题 3 分, 共 66 分)

1. (D) 2. (D) 3. (B) 4. (B) 5. (C)
 6. (C) 7. (C) 8. (C) 9. (B) 10. (D)
 11. (D) 12. (D) 13. (B) 14. (C) 15. (A)
 16. (A) 17. (B) 18. (B) 19. (B) 20. (A)
 21. (D) 22. (B)

二、计算题 (共 84 分, 第 1 小题 14 分, 其他各题 10 分)

1.

[答] (1) $dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$, 故 $dS = dU/T + pdV/T$ (2 分)

$$\text{又 } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\text{得 } dS = (1/T) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + (1/T) \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (2 \text{ 分})$$

$$(2) \text{ 故 } (\partial S / \partial V)_T = (1/T) \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

$$\text{又 } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T(\partial S / \partial V)_T - p \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{而 } (\partial S / \partial V)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\text{由范德华方程 } p = nRT/(V-nb) - an^2/V^2$$

$$\text{得 } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = nR/(V-nb), \text{ 故 } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = an^2/V^2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} (an^2/V^2) dV = an^2(1/V_1 - 1/V_2) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{V_1}^{V_2} V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} V[-RT/(V-nb)^2 + 2an^2/V^3]dV \quad (2 \text{ 分})$$

$$= 2an^2(1/V_1 - 1/V_2) + nRT[V_2/(V_2-nb) - V_1/(V_1-nb) - nRT \ln[(V_2-nb)/(V_1-nb)]] \quad (2 \text{ 分})$$

2.

[答] $\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}}H_m/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ (1 分)

对苯: $\ln[p_2(\text{苯})/100\,000 \text{ Pa}] = (30724.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}/8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (1/353.35 \text{ K} - 1/373.15 \text{ K})$

$p_2(\text{苯}) = 176.492 \text{ kPa}$ (2.5 分)

对甲苯: $\ln[p_2(\text{甲苯})/100\,000 \text{ Pa}] = (31997.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}/8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (1/383.75 \text{ K} - 1/373.15 \text{ K})$

$p_2(\text{甲苯}) = 76.206 \text{ kPa}$ (2.5 分)

在 373.15 K 时:

$100 \text{ kPa} = p_2(\text{苯})x(\text{苯}) + p_2(\text{甲苯}) \times [1 - x(\text{苯})]$

$x(\text{苯}) = 0.25$ (3 分)

$x(\text{甲苯}) = 0.75$ (1 分)

3.

[答] Bi 和 Cd 不形成化合物,也不形成固溶体。它们形成具有一个低共熔点的简单相图。它的 T - x 相图可由凝固点降低定律绘制。

对于理想溶液,凝固点降低的积分式如下:

$$\lg x = \Delta_{\text{fus}}H_m \times (1/T_f^* - 1/T_f)/(2.303R) \quad (2 \text{ 分})$$

对于 Cd, 有 $\lg x(\text{Cd}) = 6070 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times (1/594 \text{ K} - 1/T_f)/(2.303 \times 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$

可得如下结果:

$x(\text{Cd}): 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6$

$T_f: 594, 547, 503, 460, 420$ (2 分)

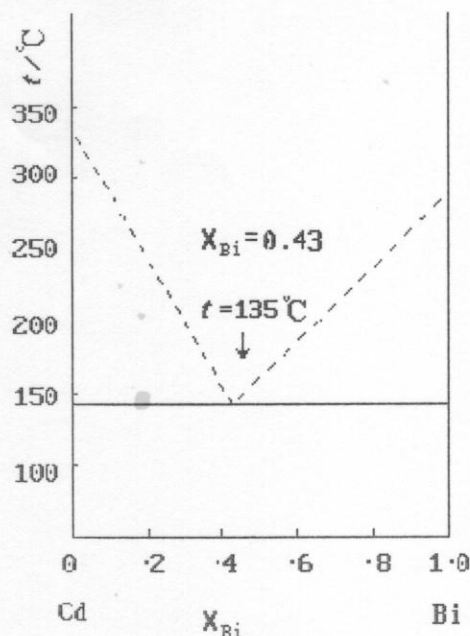
对于 Bi, 同理有:

$x(\text{Bi}): 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$

$T_f: 544.5, 522, 498, 474, 449, 423$ (2 分)

由上述数据作图如下, 由相图得出低共熔点温度为 135°C , 低共熔物组成为

$x_{\text{Bi}} = 0.43, x_{\text{Cd}} = 0.57$ 。(联立方程求数值也可得分) (4 分)



4. 解: 电池反应: $\text{Ag}(s) + 1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightarrow \text{AgCl}(s) + \text{Hg}(l)$ (3 分)

$$\Delta_r H_m = -FE + FT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$= -F\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right] \quad (3 \text{ 分})$$

$$= -96500 \times (0.0455 - 298 \times 3.38 \times 10^{-4})$$

$$= 5329 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 96500 \times 3.38 \times 10^{-4} = 32.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = 298 \times 32.62 = 9721 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

5. 解: (1) $\varphi(\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}) = \varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}) + 0.02958 \lg 0.01 = -0.4612 \text{ V}$

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) + 0.02958 \lg 0.02 = 0.2868 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{H}^+, \text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}^+, \text{H}_2) + 0.05916 \lg 10^{-7} = -0.4141 \text{ V}$$

阴极上首先是 Cu^{2+} 还原, 析出 Cu.

(3 分)

- (2) 阳极反应: $\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2$

$$\text{Cu 析出后: } [\text{H}^+] = 2 \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\varphi(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = \varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) + 0.02958 \lg [\text{H}^+]^2$$

$$= 1.229 + 0.05916 \lg 0.04$$

$$= 1.1463 \text{ V}$$

$$E(\text{分解}) = \varphi(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) - \varphi(\text{Cd}^{2+}, \text{Cd})$$

$$= 1.1463 - (-0.4612) = 1.608 \text{ V}$$

(3 分)

- (3) $\varphi(\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}) = \varphi(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) + 0.02958 \lg [\text{Cu}^{2+}]$

$$= 0.337 + 0.02958 \lg [\text{Cu}^{2+}] = -0.4612$$

$$= 1.036 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2 分)

- (4) $\varphi(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = \varphi_{\text{平衡}}(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) + \eta(\text{O}_2)$

$$= \varphi_{\text{平衡}}^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) + 0.05916 \lg [\text{H}^+] + \eta(\text{O}_2)$$

$$= 1.229 + 0.05916 \lg 10^{-7} + 0.6 = 1.415 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Cl}^-, \text{Cl}_2) = \varphi^\ominus(\text{Cl}^-, \text{Cl}_2) - 0.05916 \lg (0.02 + 0.04) = 1.432 \text{ V}$$

阳极上: $\varphi(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) < \varphi^\ominus(\text{Cl}^-, \text{Cl}_2)$,

优先发生 H_2O 的氧化析出 O_2 反应。

(2 分)

6. 解: 由 $r = k[A]$, $r_0 = k[A]_0 \Rightarrow \frac{r_0}{r} = \frac{[A]_0}{[A]}$ (2 分)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{t} \ln \frac{r_0}{r} = \frac{1}{60} \ln \frac{1 \times 10^{-3}}{0.25 \times 10^{-3}} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$
 (3 分)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0231} = 30.0 \text{ min}$$
 (3 分)

$$[A]_0 = \frac{r_0}{k} = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.0231} = 0.0433 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$
 (2 分)

7. 解:

(1)

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 2\pi d_A^2 \cdot L^2 \cdot \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} [A]^2 = 2\pi d_A^2 \cdot L^2 \cdot \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \left(\frac{P}{RT}\right)^2 \\ &= 2\pi \times (5 \times 10^{-10})^2 \cdot (6.022 \times 10^{23})^2 \cdot \sqrt{\frac{8.314 \times 800}{\pi \times 26 \times 10^{-3}}} \left(\frac{101325}{8.314 \times 800}\right)^2 \\ &= 3.77 \times 10^{34} \text{ 次} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$
 (4 分)

(2)

$$\begin{aligned} k_{\text{SCT}} &= 2\pi d_A^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\ &= 2\pi \times (5 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 800}{\pi \times 26 \times 10^{-3}}} \exp\left(-\frac{190200}{8.314 \times 800}\right) \\ &= 1.028 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.103 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$
 (4 分)

(3)

$$\begin{aligned} r_0 &= k[A]_0^2 = k\left(\frac{P}{RT}\right)^2 = 1.028 \times 10^{-4} \left(\frac{101325}{8.314 \times 800}\right)^2 \\ &= 2.386 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$
 (2 分)

8. 解: 兰缪尔公式 $\frac{1}{V} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}$ (2 分)

依题意联列 $\frac{1}{2.5} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{101325} + \frac{1}{V_m}$
 $\frac{1}{4.2} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{1013250} + \frac{1}{V_m}$ (2 分)

解得 $\frac{1}{V_m} = 0.22 \text{ dm}^{-3}$ $\frac{1}{a} = 82900 \text{ Pa}$ (3 分)

当 $V = \frac{1}{2} V_m$ 时, Langmuir 公式表成:

优先发生 H_2O 的氧化析出 O_2 反应。

(2 分)

6. 解: 由 $r = k[A]$, $r_0 = k[A]_0 \Rightarrow \frac{r_0}{r} = \frac{[A]_0}{[A]}$ (2 分)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{t} \ln \frac{r_0}{r} = \frac{1}{60} \ln \frac{1 \times 10^{-3}}{0.25 \times 10^{-3}} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$
 (3 分)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0231} = 30.0 \text{ min}$$
 (3 分)

$$[A]_0 = \frac{r_0}{k} = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.0231} = 0.0433 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$
 (2 分)

7. 解:

(1)

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 2\pi d_A^2 \cdot L^2 \cdot \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} [A]^2 = 2\pi d_A^2 \cdot L^2 \cdot \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \left(\frac{P}{RT}\right)^2 \\ &= 2\pi \times (5 \times 10^{-10})^2 \cdot (6.022 \times 10^{23})^2 \cdot \sqrt{\frac{8.314 \times 800}{\pi \times 26 \times 10^{-3}}} \left(\frac{101325}{8.314 \times 800}\right)^2 \\ &= 3.77 \times 10^{34} \text{ 次} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$
 (4 分)

(2)

$$\begin{aligned} k_{\text{SCT}} &= 2\pi d_A^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\ &= 2\pi \times (5 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 800}{\pi \times 26 \times 10^{-3}}} \exp\left(-\frac{190200}{8.314 \times 800}\right) \\ &= 1.028 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.103 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$
 (4 分)

(3)

$$\begin{aligned} r_0 &= k[A]_0^2 = k\left(\frac{P}{RT}\right)^2 = 1.028 \times 10^{-4} \left(\frac{101325}{8.314 \times 800}\right)^2 \\ &= 2.386 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$
 (2 分)

8. 解: 兰缪尔公式 $\frac{1}{V} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}$ (2 分)

依题意联列 $\frac{1}{2.5} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{101325} + \frac{1}{V_m}$

$$\frac{1}{4.2} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{1013250} + \frac{1}{V_m}$$
 (2 分)

解得 $\frac{1}{V_m} = 0.22 \text{ dm}^{-3}$ $\frac{1}{a} = 82900 \text{ Pa}$ (3 分)

当 $V = \frac{1}{2} V_m$ 时, Langmuir 公式表成:

$$\frac{2}{V_m} = \frac{1}{aV_m} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m} \Rightarrow P = \frac{1}{a} = 82900\text{Pa} \quad (3 \text{ 分})$$

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 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 CH_3D 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) $R \ln 4$

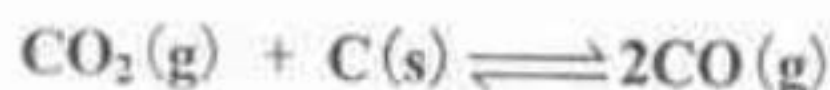
4. 水与苯胺的最高临界溶点温度为 T_0 在某工艺中需用水萃取苯胺中的某物质时, 操作的最佳温度应该是:

- (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 C(s) , $\text{H}_2\text{O(g)}$, 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 $pV(1-\beta p) = nRT$, β 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 ΔS_p 与等容过程熵变 ΔS_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) 2×10^5 (B) 10^{14} (C) 5000 (D) 9×10^{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 φ_c 和 φ_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) φ_c 更负, φ_a 更正 (D) φ_c 更正, φ_a 更负

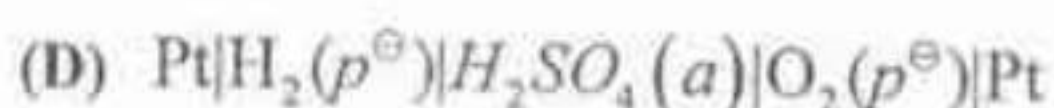
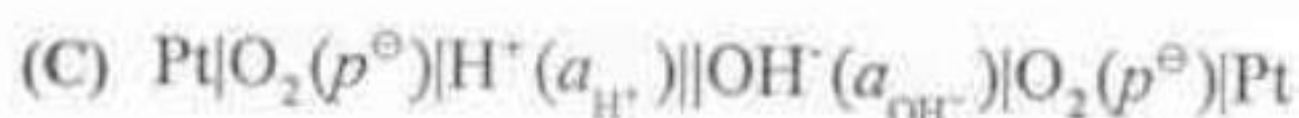
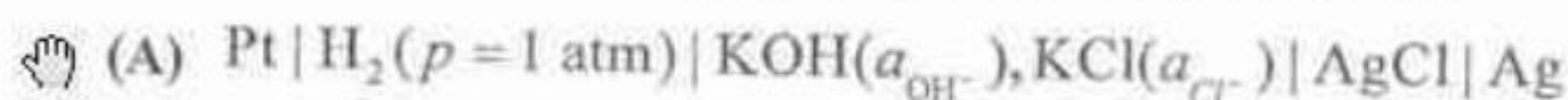
27. 一定浓度下, 某强电解质溶液的摩尔电导率是 $0.12 \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, 当向该溶液加入 $2 m^3$ 的水时, 其摩尔电导率将

- (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 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 ζ 电势) 的描述, 下面哪一点不正确:
 (A) ζ 电势表示胶核与溶液本体间的电势差
 (B) ζ 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, ζ 电势为零
 (D) 当 ζ 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 KI 存在的 AgI 溶胶, 电解质聚沉能力最强的是:
 (A) MgSO_4 (B) FeCl_3 (C) 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 mol , 400 K , 10 dm^3 的范德华气体, 经绝热自由膨胀到 50 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 , ΔU , ΔH , ΔS 。
2. (5 分) 一天然大分子化合物在水的表面可铺展成 1 平方米 含量为 2 毫克 的不溶膜, 在 25°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°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°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 AgCl 的溶度积 K_{sp} , 并写出电池的表达式, 两个电极反应的表达式。

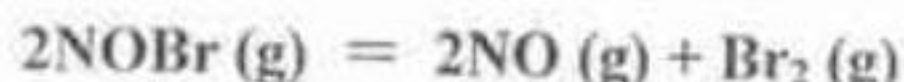
6. (8 分) 考虑下述化学反应: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 在该反应中, $A \rightarrow B$ 的反应速度与 A 的浓度成比例, $B \rightarrow C$ 的反应速度与 B 的浓度成比例, k_1 和 k_2 分别为 $A \rightarrow B$ 和 $B \rightarrow C$ 的反应速率常数, 且 $k_2 \gg k_1$ 。反应开始时仅有初始浓度为 x_0 的 A 存在, B 和 C 完全不存在。请回答下述问题:

(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 K 反应时, A 的浓度到达 $0.50x_0$ 时, 花了 $t_{300\text{K}}$ 分钟。 320 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 g NOBr 放入 -55°C 抽真空的 1 dm^3 容器中, 加热容器至 25°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°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 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 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 K 。

9. (10 分) 当 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 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。

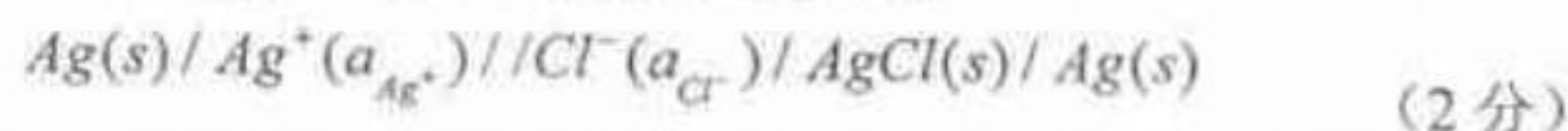
对于一级反应, 反应相同程度, 即药物分解 40%, 应有 $k_1 t_1 = k_2 t_2$ (2 分)

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 $k_{320K} = \ln 2 / t_{320K}$

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

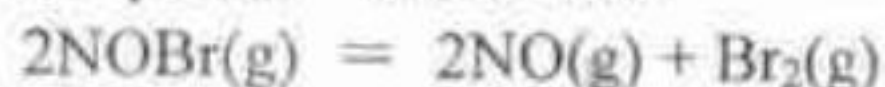
$$\Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_{300K}}{k_{320K}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{t_{320K}}{t_{300K}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{300} \right)$$

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

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) $-\ln x_A = V_{A,m} \pi / RT \approx V_m(\text{H}_2\text{O}) \pi / RT = 0.010 \ 06$

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

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

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

(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