



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) $p^\circ, 273 \text{ K}$ 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 $101325 \text{ Pa}, 373 \text{ K}$ 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 $E_I = E_{II}$, 若速率常数 $k_I = 10k_{II}$, 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 $k_{x,B}$ 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, $k_{x,B}$ _____ p_B^*

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

(3) 当 A, B 形成一般负偏差体系时, $k_{x,B}$ _____ 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 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 $I_a = 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 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 $n(\text{CO}) =$ _____, $n(\text{C}_2\text{H}_4) =$ _____。

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℃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 $-10^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 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 $\Delta_c H_m^\circ = -1366.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 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 $\Theta_V = 2239 \text{ K}$, I_2 的 $\Theta_V = 307 \text{ K}$, 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: $\phi^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$ 。

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 $t_{\frac{1}{2}}$ 。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：

$\text{Pt}, \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ ，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 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， Ag(s) ， AgCl(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值 S_m^\ominus 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 $A_c = 32 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ，求活性炭的比表面积。

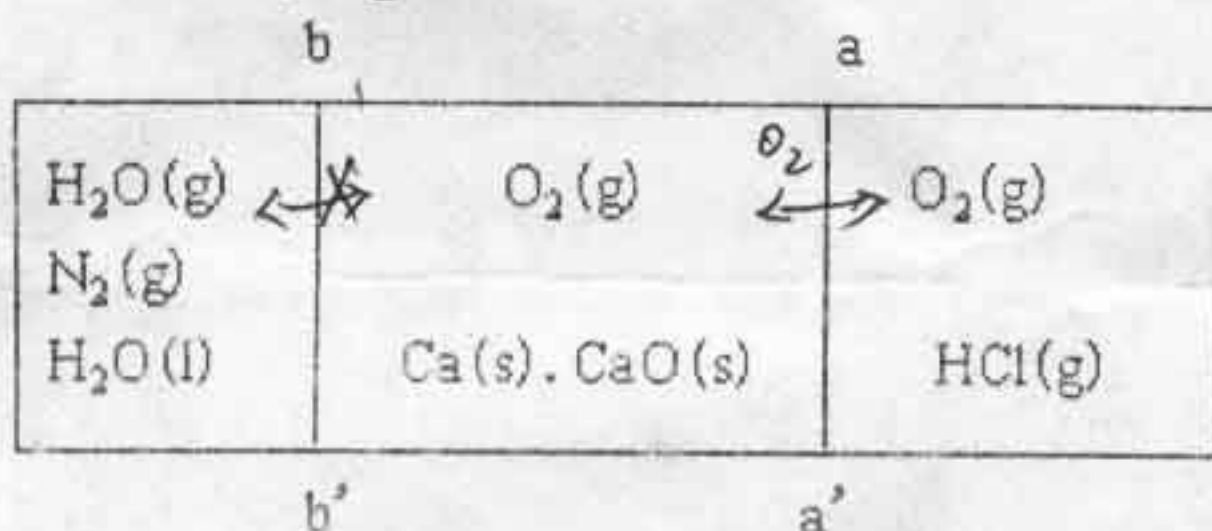
29. (10 分)

某一球形胶体粒子，20℃ 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 $\text{O}_2(\text{g})$ ， $\text{N}_2(\text{g})$ 通过，也不允许 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 通过。



- (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) 求体系的自由度数。

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 101 325 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] $\text{Hg(l)}|\text{HgO(s)}|\text{KOH(aq)}|\text{K(Hg)}(a_{\text{Hg}})$

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

15. 2 分 [答] $[(\text{V}_2\text{O}_5)_n \cdot n\text{VO}_3^-, (n-x)\text{NH}_4^+]^{x-} \cdot x\text{NH}_4^+$

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] $r = \frac{2\gamma}{\rho gh} = 0.03 \text{ cm}$

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

$$\lg(p/\text{Pa}) = 8.802 + \lg(101\,325/760) - 2001\text{K}/T$$

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

(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)

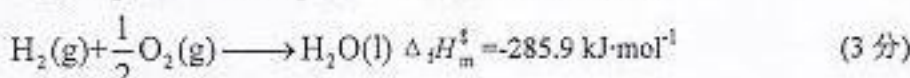
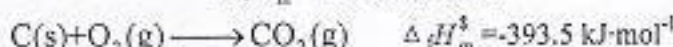
中国科学院 & 中国科学技术大学

2003 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

20. 10 分

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

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



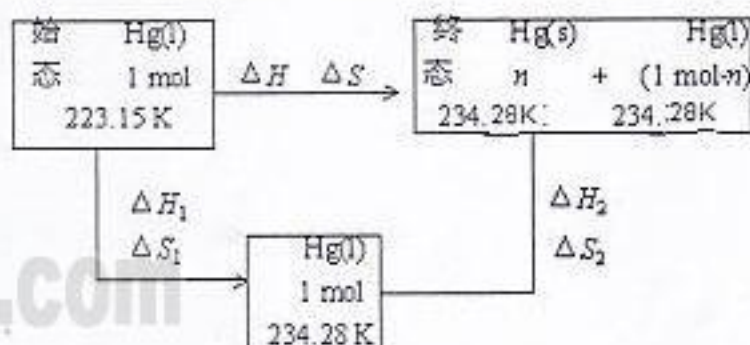
$$(2) \Delta_c H_m^\ominus = -1366.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \Delta_c H_m^\ominus (\text{CO}_2) + 3 \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

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

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

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)

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

$$\begin{aligned} \text{所以 } 314.8 \text{ J} + (-2.367 \times 10^3 n \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) &= 0 \\ n &= 0.1330 \text{ mol} \end{aligned}$$

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

$y_A = p_A^* x_A(A) / p = 0.366$ (2 分)

$y_B = 1 - y_A = 0.634$ (2 分)

24. 10 分

[答]

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

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

25. 10 分

[答] $t_{1/2} = 1 / kc_0 = RT / kp_0 = 1519 \text{ s}$ (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) $E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{zF}$

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

$\Delta_r S_m^\ominus = (42.70 + \frac{1}{2}(243.87) - 96.11) = 68.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (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) $\ln K_p^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = -43.04$; $K_p^\ominus = 2.03 \times 10^{-19}$; $(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus})^\frac{1}{2} = K_p^\ominus$

$p_{\text{Cl}_2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ (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 $a = 5.36 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

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

$$(3) A_m = \frac{G_{\infty} L}{V(\text{STP})} A_v = \frac{0.0940 \times 6.02 \times 10^{23}}{0.0224} \times 30 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 7.58 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3 分)

28. 10 分

[答]

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

$$r = RT / (L \cdot D \cdot 6\pi\eta) = 2.8 \times 10^{-9} \text{ m}$$

(5 分)

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

(5 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) , $\text{O}_2(\text{g})$

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

温度 $T_1 = T_2 = T_3 = T$

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