



中国科学院 - 中国科学技术大学

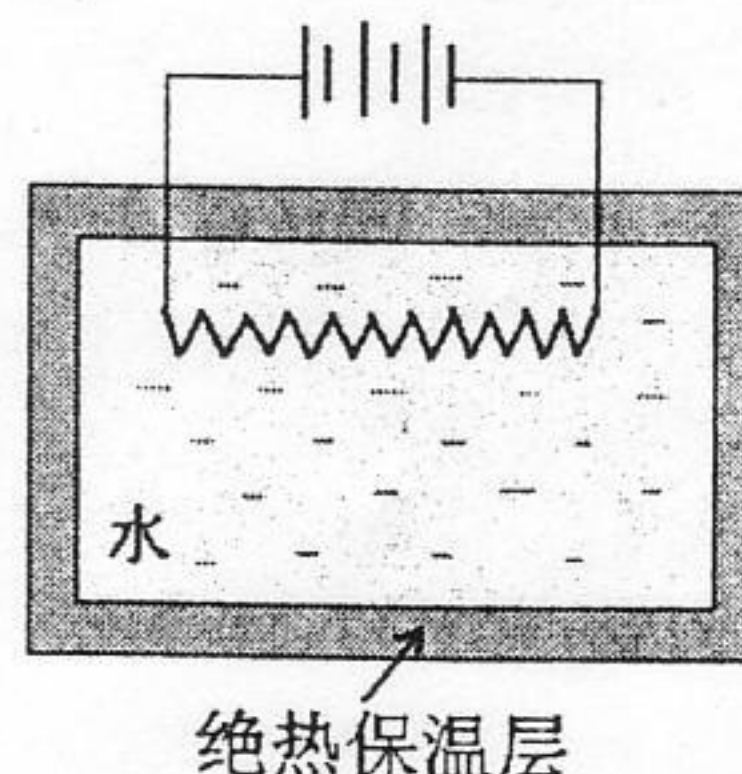
2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

试题名称： 物理化学（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：

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:

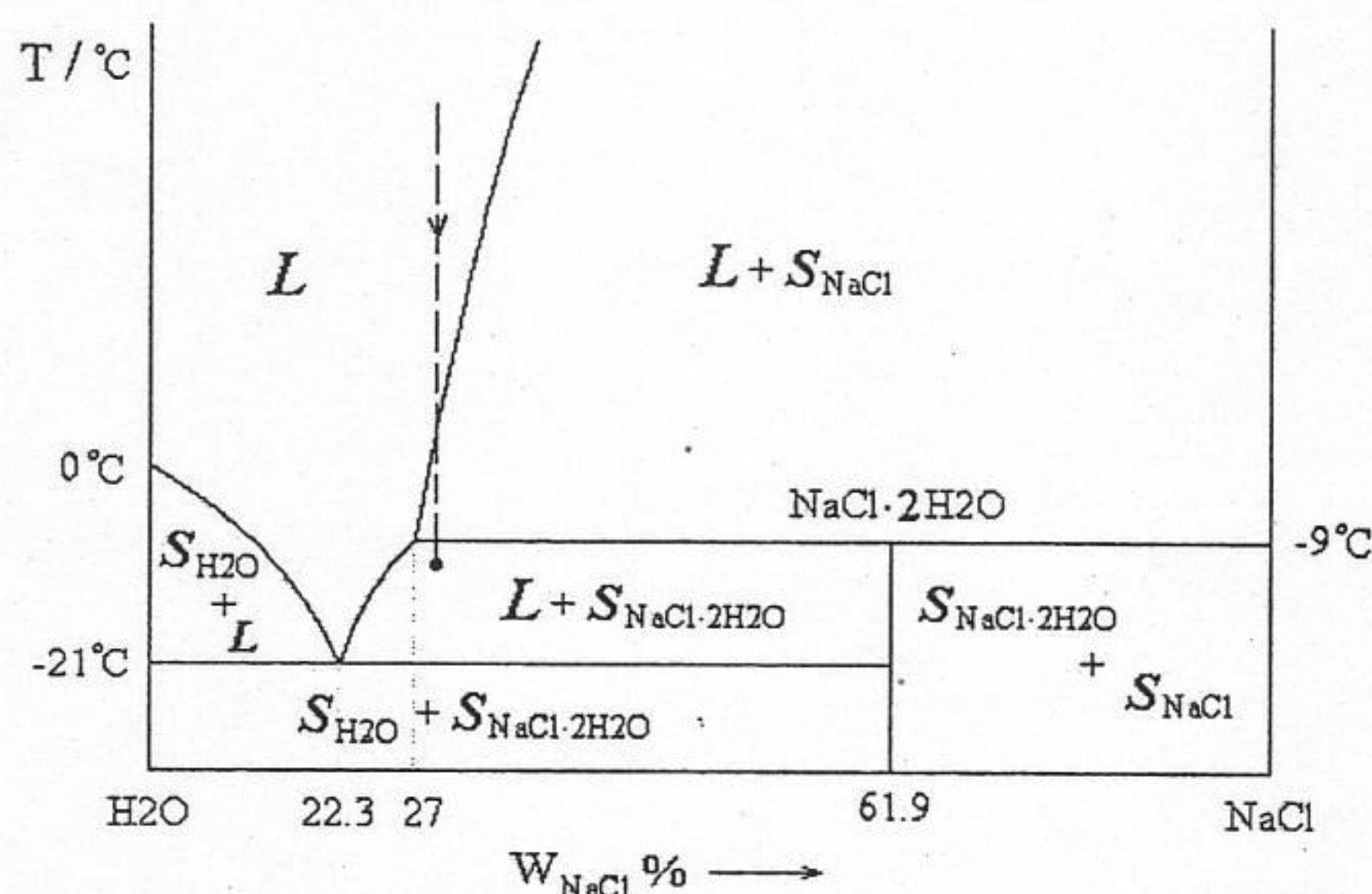
$$W(\text{NaCl})/W(\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 58.5/94.5 = 0.619$$

-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)

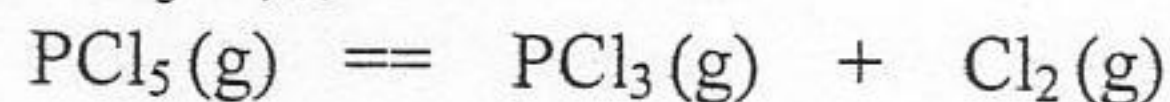
(1) 该体系中: $\Phi = 1, S = 3, R = 1, R' = 1, \Rightarrow C = 1$

(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: $(1 - \alpha) \quad \alpha \quad \alpha$ 体系总量: $(1 + \alpha) \text{ mol}$

组分分压: $P(1 - \alpha)/(1 + \alpha) \quad P\alpha/(1 + \alpha) \quad P\alpha/(1 + \alpha)$

总质量为 PCl_5 的摩尔质量: $M(\text{PCl}_5)$, 则由理想气体:

$$PV = nRT = (1 + \alpha)RT \quad \dots(1)$$

$$\rho = \frac{M(\text{PCl}_5)}{V} \quad \dots(2)$$

(1 分)

(1) \times (2) 得:

$$1 + \alpha = \frac{P \cdot M(\text{PCl}_5)}{RT\rho} = \frac{101325 \times 208.5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 403 \times 4.8} = 1.314 \text{ mol}$$

(1 分)

$$\Rightarrow \alpha = 0.314 \text{ mol}$$

(1 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)

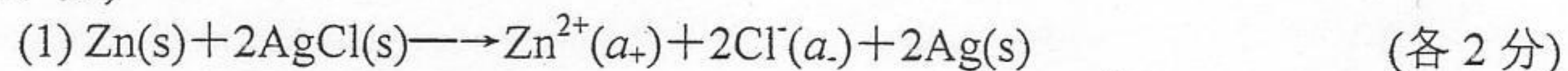
7. (5 分)

据 $h = 2\gamma/(\rho R'g)$ 可得 $h_1/h_0 = \gamma_1 \rho_0 / (\gamma_0 \rho_1)$

$\gamma_1 = h_1 \rho_1 \gamma_0 / (h_0 \rho_0) = 33.21 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

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) $\ln K_a = [2 E^\ominus F / (RT)]$, $E^\ominus = 0.985 \text{ V}$, $K_a = 2.1 \times 10^{33}$

(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) $Q_R = zFT(\partial E / \partial T)_p = -23.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- (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 的酏酏 (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: $P = f(V) \cdot T$, $f(V)$ 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) $S_0 = k_B \cdot \ln 2$
 - (C) $S_0 = N k_B \cdot \ln 2$
 - (D) $S_0 = 2 k_B \cdot \ln N$

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^v 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 (B) Zn、Ag、Cu 的化学势相等
(C) 接触各相的电子化学势相等 (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 $\phi_{\text{平}}$, $\phi_{\text{阴}}$ 和 $\phi_{\text{阳}}$ 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) $\phi_{\text{平, 阳}} - \phi_{\text{平, 阴}}$
(B) $\phi_{\text{阳}} + \phi_{\text{阴}}$
(C) $\phi_{\text{阳}} (\text{最小}) - \phi_{\text{阴}} (\text{最大})$
(D) $\phi_{\text{阳}} (\text{最大}) - \phi_{\text{阴}} (\text{最小})$

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) $|z_B|$ 愈大, t_B 愈大
(B) $|z_B|$ 、 r_B 愈大, t_B 愈大
(C) $|z_B|$ 、 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 $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$, E^{\ominus} 的物理意义是:

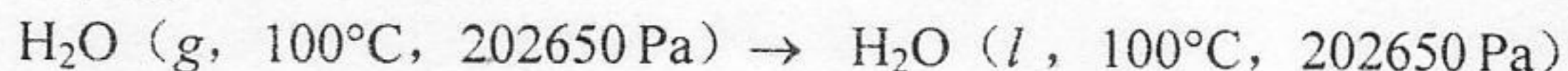
- (A) $\frac{RT}{zF} = 0$ 时电池的电动势
 (B) 参加电池反应的各物均处于标准态时的电动势
 (C) $\prod_i a_i^{\nu_i} = 1$ 时的电动势
 (D) 参加电池反应的各物质浓度均为 1 时的电动势
37. 在测量丙酮溴化反应速率常数的实验中, 为了方便、准确地测量反应进程, 下列哪种仪器最为合适?
 (A) 电泳仪 (B) 阿贝折光仪
 (C) 分光光度计 (D) 旋光仪
38. BET 公式
 (A) 能用于单层的化学、物理吸附 (B) 只能用于多层物理吸附
 (C) 能用于多层的化学、物理吸附 (D) 只能用于单层化学吸附
39. 恒温恒压下, 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 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a=1) || \text{CuSO}_4(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{Cu(s)}$ 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) $(RT/zF)\ln K_a$
(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)

373.15 K 、 $2 \times p^\ominus$ 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、 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$ 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 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$ 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

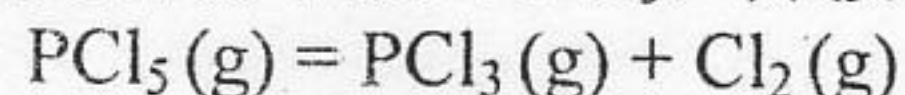
时, 溶解度略有增加)。

- (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:

$10^3 [\text{S}] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^5 r / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
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 ($\text{ES} \xrightarrow{k_2} \text{E} + \text{P}$)。

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 $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnCl}_2(0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ 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?

张

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

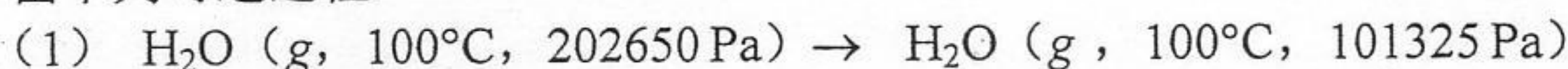
一、选择题: (共 50 小题, 每小题 1.5 分, 共 75 分)

- 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)

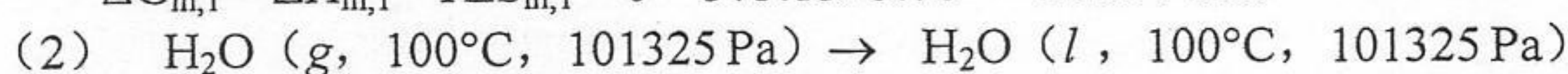
由下列可逆过程



$$\Delta H_{m,1} = 0 \text{ (理想气体)}, \Delta S_{m,1} = R \ln(V_2/V_1) = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{m,1} = \Delta H_{m,1} - T \Delta S_{m,1} = 0 - 373.15 \times 5.76 = -2150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3 分)

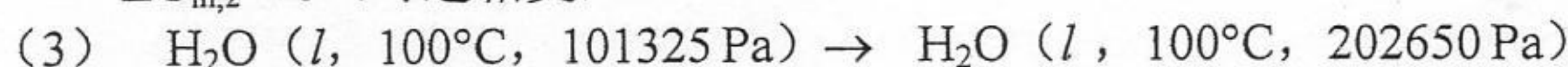


$$\Delta H_{m,2} = -\Delta_v H_m^\ominus = -40600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,2} = -\Delta_v H_m^\ominus / T = -40600 / 373.15 = -108.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{m,2} = 0 \text{ (可逆相变)}$$

(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 $x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0$

(2 分)

所以 $d \ln a_1 = -(x_2/x_1) d \ln a_2$

$$= -(x_2/x_1) [-dx_1/x_2 - 35.7 dx_1]$$

(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)