



# 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

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,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ( )  
(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)  $C_{p,t} = C_{v,t}$
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  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  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:  
 $r(\text{CO}_2) = 1.90, r(\text{H}_2) = 1.10, r(\text{CO}) = 1.23, r(\text{H}_2\text{O}) = 0.77$   
则平衡点 ( )  
(A) 向右移动 (B) 不移动 (C) 向左移动 (D) 不能确定

试题名称: 物理化学

共 4 页 第 1 页



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)  $6.0 \times 10^{-3}$  (B)  $5.0 \times 10^{-3}$  (C)  $4.5 \times 10^{-3}$  (D)  $3.00 \times 10^{-3}$
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)  $\text{Na}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}(\text{g}), \Delta H = +105 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$   
(2)  $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{g}), \Delta H = +250 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$   
(3)  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{s}), \longrightarrow 2\text{NaCl}(\text{s}), \Delta H = -411 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$   
(4)  $\text{Na}(\text{g}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}, \Delta U = 493 \text{ kJ} \quad (0 \text{ K})$   
(5)  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{s}), \Delta U = -766 \text{ kJ} \quad (0 \text{ K})$   
(6)  $\text{NaCl}(\text{s})(0\text{K}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{s}), \Delta H = 100 \text{ kJ} \quad (291 \text{ K})$   
(7)  $\text{Na}(\text{g})(0\text{K}) + \text{Cl}(\text{g})(0\text{K}) \longrightarrow \text{Na}(\text{g})(291 \text{ K}) + \text{Cl}(\text{g})(291 \text{ K}) \quad \Delta H = 12.1 \text{ kJ}$

求氯原子的电子亲合势, 即

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

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

四、(6 分)  $298\text{K}$ 、 $p^\ominus$  下,  $\text{Zn}$  和  $\text{CuSO}_4$  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)  $\infty$ 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<sub>2</sub> 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：

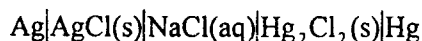
$$\log K_c^\ominus = 10373/T + 2.222 \log T - 14.585$$

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， $2 \times 101325 \text{ Pa}$  下若有  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$  的混合气体，其中  $\text{SO}_2$  占 20%(vol),  $\text{O}_2$  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 <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (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  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  和  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{pH}=4.0$ ，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  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为多少？已知  $\text{H}_2$  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  $\text{H}^+$  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:

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

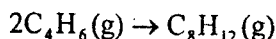
$$\lg K = \frac{2000}{T} - 4.0$$

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  $\Gamma_2$ , 设温度为 298K。

十三、(6 分) 在 298K 下, 一半透膜内, 有  $0.1 \text{ dm}^3$  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  $0.1 \text{ dm}^3$  的纯水, 达到渗透平衡时, 膜外  $\text{pH} = 3.26$ , 由膜内外  $\text{H}^+$  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。

中国科学院 & 中国科技大学  
2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

上存机

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)

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

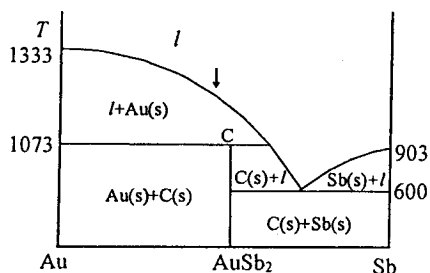
(a)  $T = 0 \text{ K}$  时,  $n_2 / n_1 = \exp[-\infty] = 0$  (1 分)

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

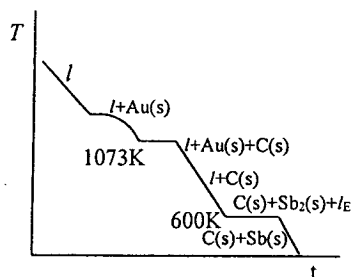
(c)  $T = \infty \text{ K}$  时,  $n_2 / n_1 = \exp[-0] = 1$  (1 分)

六、绘图 (8 分)

相区名称 (4 分)



步冷曲线 (4 分)



**中国科学院 & 中国科技大学**  
**2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案**

---

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

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

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

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

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

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

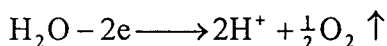
九、 $\phi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = \phi^\ominus_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.7628 < -0.30 \text{ V} \quad \therefore \text{Zn 不会析出}$

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

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

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

当  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  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。

中国科学院 & 中国科技大学  
2002 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

---

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、

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

$$\text{或: } E(\text{膜}) = 0.05916 (\text{pH}_{\text{外}} - \text{pH}_{\text{内}}) \Rightarrow \text{pH}_{\text{内}} = 2.67 \quad (3 \text{ 分})$$

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

可求得膜内大分子的起始浓度  $C_1$

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