

\* 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  $\Delta S_p$  与等容过程熵变  $\Delta S_V$  之比是：

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

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  $\Delta_r^s G$  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

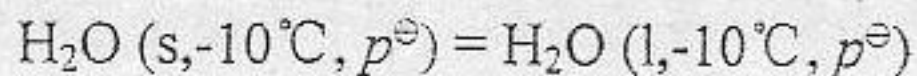
4 对于服从玻耳兹曼分布定律的体系，其分布规律为：

- (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)  $(\partial \mu_B/\partial n_B)_{T,p,n_{C \neq B}}$



7 (10分)

$$[\text{答}] \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4 \text{分})$$

$$\text{又 } V_m = (RT/p)(1 + B'p + C'p^2)$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_m = \frac{\partial (RT/p + RTB' + RTC'p)}{\partial T} \\ = R/p + B'R + C'pR + RT(\partial B'/\partial T)_p + RTp(\partial C'/\partial T)_p \quad (2 \text{分})$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -RT^2[(\partial B'/\partial T)_p + p(\partial C'/\partial T)_p] \quad (4 \text{分})$$

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 $\zeta$ 电势。

对于胶体粒子, 其表面是由紧密层和扩散层构成的,  $\zeta$ 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。



(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)  $\mu_3 > \mu_4$

(C)  $\mu_3 > \mu_5$

(D)  $\mu_3 > \mu_1$

11 1 mol 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,  $2 \times 101.3$  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  $80^\circ\text{C}$ , 估计它在沸点左右温度范围内, 温度每改变  $1^\circ\text{C}$ , 蒸气压的变化百分率约为:

(A) 3%

(B) 13%

(C) 47%

(D) 难以确定

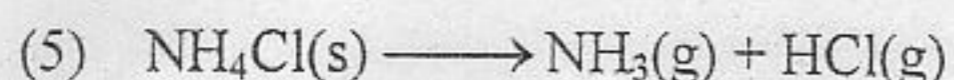
14 (1) NaOH 溶解于水

(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)  $\Delta H$       (B)  $\Delta G$       (C)  $\Delta S$       (D)  $\Delta U$

16 在水溶液中进行的反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , 若  $\text{NaCl}$  和  $\text{A}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{C}$  均不发生化学反应, 现在向体系中加入一定量的  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{A}$  和  $\text{B}$  的性质

17 下列电池中, 哪一个可以用来测定  $\text{H}_2\text{O}$  的离子积  $K_w$ ?

- (A)  $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) || \text{H}^+(a_2) | \text{H}_2(p_1), \text{Pt}$   
(B)  $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$   
(C)  $\text{Pt}, \text{O}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) || \text{H}^+(a_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$   
(D)  $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) || \text{H}^+(a_2) | \text{O}_2(p_2), \text{Pt}$

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  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下， $0.03\text{ mol/kg}$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液的离子强度为

- (A)  $0.09\text{ mol/kg}$
- (B)  $0.12\text{ mol/kg}$
- (C)  $0.03\text{ mol/kg}$
- (D)  $0.18\text{ mol/kg}$

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  $\gamma_{s-g}$ ， $\gamma_{l-s}$  和  $\gamma_{l-g}$  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  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时，浓度为  $0.1$  和  $0.01\text{ mol/kg}$  的  $\text{KCl}$  溶液的液接电势为  $E_j(1)$ ，相同条件下如将  $\text{KCl}$  溶液更换为  $\text{HCl}$ ，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  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时的 Arrhenius 活化能为  $73.1\text{ kJ/mol}$ ，则反应的阈能应为

- (A)  $3.15\text{ kJ/mol}$
- (B)  $73.1\text{ kJ/mol}$
- (C)  $71.2\text{ kJ/mol}$
- (D)  $158.4\text{ kg/mol}$

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 $\xi$ 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  $\alpha$  和  $\beta$  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)	
	$\alpha$	$\beta$
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,  $\alpha$ -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 NaNO<sub>3</sub> 溶液中的溶解度, 已知该温度下 AgCl 的活度积为  $1.5 \times 10^{-10}$ , 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  $\gamma = \gamma_0 - 13.1 \ln(1 + 20.2c)$ ,  $\gamma_0$  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)

$\text{Cl}_2$  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  $\text{Cl}_2$  的转动惯量;

(2) 某温度下  $\text{Cl}_2$  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  $\text{Cl}_2$  的温度。

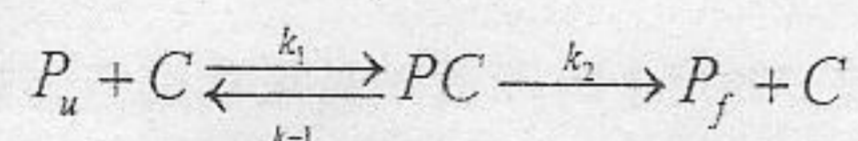
7 (10 分)

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  $\zeta$  电势? 用  $\zeta$  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)  $a_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 596.5 \text{ Pa} / 1705.0 \text{ Pa} = 0.3499$  (2 分)

$x_{\text{H}_2\text{O}} = 4.559 / (1 + 4.559) = 0.8201$  (2 分)

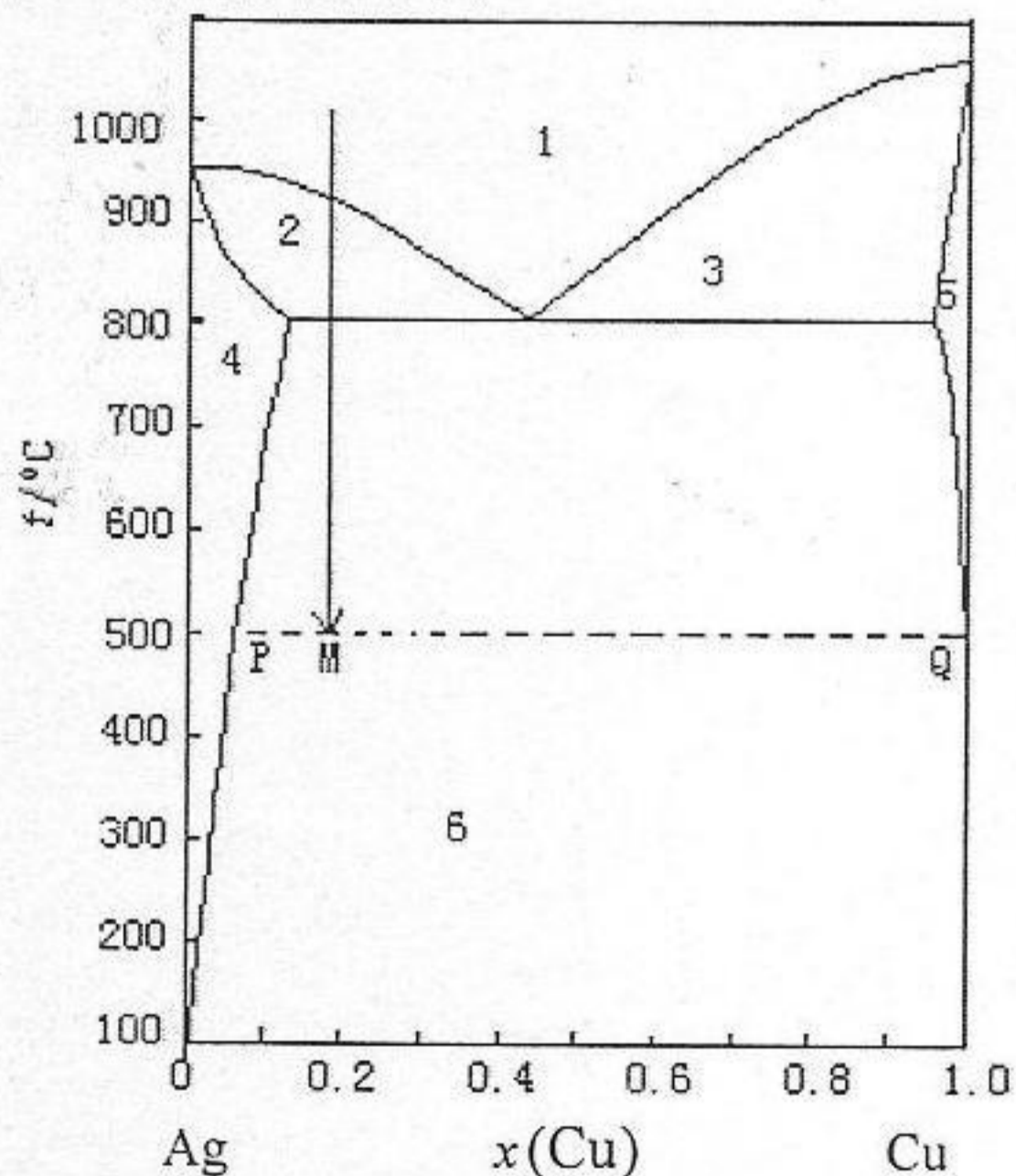
$y_{\text{H}_2\text{O}} = a / x = 0.4266$  (2 分)

(2)  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$

$\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p) = RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -2514 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (4 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( $\alpha$ )	固溶体( $\beta$ )	$\alpha(s)+\beta(s)$

(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

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times 1| \times \sqrt{0.01} = -0.0509$$

$$\gamma_{\pm} = 0.8894 \quad (2分)$$

$$K_{sp} = K_{ap} / \gamma_{\pm}^2 = 1.5 \times 10^{-10} / 0.8894^2 = 1.896 \times 10^{-10} \quad (1分)$$

$$\frac{m(\text{Ag}^+)}{m^{\ominus}} = \frac{K_{sp}}{m(\text{Cl}^-) / m^{\ominus}} = \frac{1.896 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.896 \times 10^{-8} \quad (1分)$$

$$m(\text{Ag}^+) = 1.896 \times 10^{-8} \text{ mol/kg}$$

$$\text{AgCl 溶解度} = 1.896 \times 10^{-8} \text{ mol/kg} \times 143.4 \times 10^3 \text{ kg/mol} = 2.72 \times 10^{-9} \quad (1分)$$

在 0.01 mol/kg 的 NaNO<sub>3</sub> 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)

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}}$$

$$\ln a_{\text{Ag}} = -\frac{0.07653 \times 97500}{8.314 \times 475} = -1.870 \quad a_{\text{Ag}} = 0.154 \quad (4分)$$

$$\gamma_{\text{Ag}} = \frac{a_{\text{Ag}}}{x_{\text{Ag}}} = \frac{0.154}{0.36} = 0.428 \quad (2分)$$

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,  $20.2c \gg 1$ ,

$$\Gamma_{\infty} = \frac{13.1 \times 20.2c}{8.31 \times 10^7 \times 292 \times 20.2c} = 5.40 \times 10^{-10} (\text{mol} / \text{cm}^2) \quad (4分)$$

$$\sigma = \frac{10^{14}}{5.40 \times 10^{-10} \times 6.02 \times 10^{23}} = 0.308 (\text{nm}^2 / \text{molecule}) \quad (3分)$$

6 (10分)

$$\text{[答] } \textcircled{1} I = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] r^2 = [M(\text{Cl}) / 2L] r^2 = 1.18 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \quad (4分)$$

$$\textcircled{2} v = 1$$

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu = \frac{3}{2} h\nu = kT$$

$$h\nu/k = (2/3)T \quad (3分)$$

$$\Theta_v = h\nu/k = (2/3)T$$

$$T = (3/2)\Theta_v = 3 \times 800 \text{ K} / 2 = 1200 \text{ K} \quad (3分)$$