

中國科學院 ——中國科學技術大學
2001 年招收攻读硕士学位研究生入学试卷
试题名称: 《物理化学》

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 $pV_m = RT + ap$, 其中 a 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℃ 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] $2.719 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
[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] $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$
[B] $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$
[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 $p = 2 p^\ominus$, 当转变为 10g NO_2 时压强为 $0.3 p^\ominus$ 。求该反应的 $\Delta_r G_{298}^\ominus$: (已知 298K 时, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, $K_p = 0.141$)。

四、(8 分) 已知 Hg 的冰点为 -39°C , Tl 的冰点为 303°C , Tl_2Hg_3 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_3 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 200.6, Tl 的原子量 204.4)

五、(8 分) C_2H_4 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。

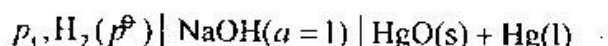
六、(7分) 求证: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

七、(8分) 1 mol 理想气体在 27℃ 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).

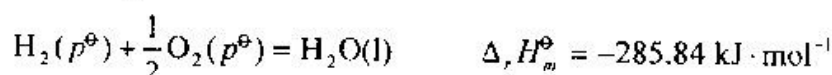
八、(7分) 用界面移动法测定 H^+ 离子的迁移率 (淌度) 时, 在 750 秒内, 界面移动了 $4.0 \times 10^{-2} \text{ m}$, 迁移管两极之间的距离为 $9.6 \times 10^{-2} \text{ m}$, 电位差为 16.0 V, 设电场是均匀的, 求 H^+ 离子的迁移率。

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

(1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265 \text{ V}$



(2) 298.15 K, p^\ominus 时,



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

物质	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	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 300 K 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

$$\gamma = (113.88 - 0.147T) \times 10^{-3} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1},$$

温度 T 的单位为 K, 283.15 K 时, 可逆拉伸水膜使表面积增加 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$, 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?



中國科學院 —— 中國科學技術大學
2001 年招收攻讀碩士學位研究生入學試卷

《物理化學答案》

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

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

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

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

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

三、(8 分)

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

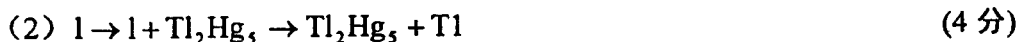
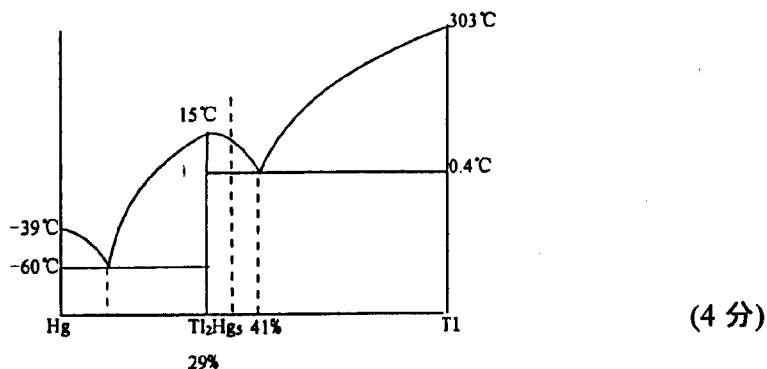
$$= -1.987 \times 298.1 \times 2.303 \lg 0.141 + 1.987 \times 298.1 \times 2.303 \lg \frac{0.3^2}{2} \quad (4 \text{ 分})$$

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

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

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)

中國科學院 —— 中國科學技術大學

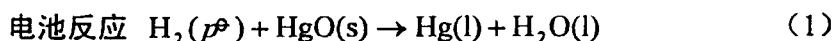
2001 年招收攻读硕士学位研究生入学试卷

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),

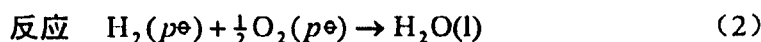
$$\frac{dE}{dl} \text{ 为电位梯度, 则有 } \gamma_{H^+} = U_{H^+} \frac{dE}{dl} \quad (3 \text{ 分})$$

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

九、(8 分)

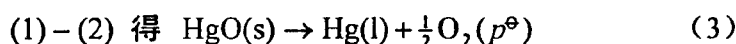


$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -2E F - 2 \times 0.9625 \times 96485 = -178.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$



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

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



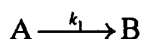
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(3) &= \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) \\ &= -178.8 \times 10^3 - (-237.15 \times 10^3) = 58.35 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

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

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

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

十、(7 分)



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

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

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

中國科學院 —— 中國科學技術大學

2001 年招收攻读硕士学位研究生入学试卷

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

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

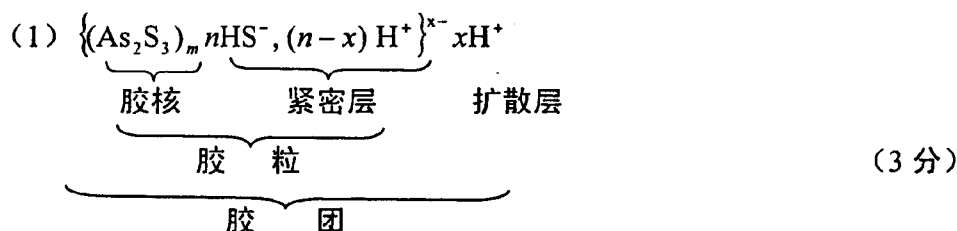
$$W = -\Delta G = -74.24 \times 10^{-7} \text{ J}$$

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

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

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

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)