

高校经典教材同步辅导

九章丛书

物理化学名校 历年考研真题解析

主编 / 杨富云 孙怀东 编写 / 九章系列课题组

人民日报出版社

高校经典教材同步辅导

物理化学名校历年考研真题解析

主编 杨富云 孙怀东
主审 朱翔宇
编写 九章系列课题组
赵志新 王 阳
李生强 谢 龙

人民邮电出版社

图书在版编目(CIP)数据

高校经典教材同步辅导·物理化学 / 杨富云, 孙怀东主编. —北京:
人民日报出版社, 2004. 4

ISBN 7-80153-865-X

I. 高… II. ①杨…②孙… III. 高校—教学参考资料
IV. G624

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 030533 号

高校经典教材同步辅导·物理化学

主 编: 杨富云 孙怀东

责任编辑: 安 申

封面设计: 伍克润

出版发行: 人民日报出版社(北京金台西路 2 号/邮编: 100733)

经 销: 新华书店

印 刷: 北京顺天意印刷有限公司

字 数: 300 千字

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 17

印 数: 3000

印 次: 2005 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-80153-865-X/G·479

定 价: 28.00 元(全五册·128.00 元)

前 言

面向新世纪,挑战与机遇并存。作为当代大学生和有志青年,当务之急是积累知识,培养能力,以备将来为祖国、为人民服务,实现自身的理想和价值。因而,近年来高校"考研热"不断升温,引人关注。

为满足广大学生考研复习之需,更为了适应培养高素质、高水平人才的形势,许多出版社出版了辅导学生深入学习课程的参考书,但多是关于数学、英语、政治等公共基础课,而针对各门专业课的指导书却较少,精品更少。鉴于此,编者经多方调研,全面规划,精心编写了这套旨在帮助学生学习各门专业课,提高考生考研专业课成绩的《物理化学名校历年考研真题解析》。

本书汇集全国知名院校历年物理化学考研真题,并对其进行了详细地分析与解答。通过对真题的了解与掌握,将使考生对专业课考试的重点、难点及常考的题型,有一个全面的了解,为其准确、全面、深入地准备研究生入学考试打下坚实基础,从而从容应考,轻取高分。

尽管在本书编写、编辑和出版过程中,我们抱着对广大考生认真负责的态度,高质量、严要求,但由于时间紧、任务重,加上我们水平有限,难免有许多不足之处。敬请广大读者和专家不吝赐教,批评指正。

祝考生复习顺利,心想事成,考研成功!

编者

2005年8月

目 录

中国科学技术大学 1998 年招收硕士学位研究生入学考试试题	1
中国科学技术大学 1998 年招收硕士学位研究生入学考试答案	3
中国科学技术大学 1999 年招收硕士学位研究生入学考试试题	6
中国科学技术大学 1999 年招收硕士学位研究生入学考试答案	9
中国科学院——中国科学技术大学 2000 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试试题	13
中国科学院——中国科学技术大学 2000 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案	16
中国科学院——中国科学技术大学 2001 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试试题	21
中国科学院——中国科学技术大学 2001 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案	24
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	28
中国科学院——中国科学技术大学 2002 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案	32
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	35
中国科学院——中国科学技术大学 2003 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案	39
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(B)	43
中国科学院——中国科学技术大学 2003 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案(B)	47
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	50
中国科学院——中国科学技术大学 2004 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案	58
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(B)	61
中国科学院——中国科学技术大学 2004 年招收攻读硕士学位 研究生入学考试答案(B)	68
兰州大学 1997 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	71
兰州大学 1997 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	75

兰州大学 1998 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	78
兰州大学 1998 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	82
兰州大学 1999 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	85
兰州大学 1999 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	89
兰州大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	92
兰州大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	95
兰州大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	99
兰州大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	103
兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	107
兰州大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	110
兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	114
兰州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	116
兰州大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	119
兰州大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	122
复旦大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	126
复旦大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	129
复旦大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	130
复旦大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	132
复旦大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	136
复旦大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	138
复旦大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	142
复旦大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	144
复旦大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	149
复旦大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	151
中国科学院大连化学物理研究所 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	154
中国科学院大连化学物理研究所 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	158
华南理工大学 2001 年招收硕士学位研究生入学考试试题	161
华南理工大学 2001 年招收硕士学位研究生入学考试答案	163
华南理工大学 2002 年招收硕士学位研究生入学考试试题	167
华南理工大学 2002 年招收硕士学位研究生入学考试答案	169
华南理工大学 2003 年招收硕士学位研究生入学考试试题	172
华南理工大学 2003 年招收硕士学位研究生入学考试答案	174
电子科技大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	179
电子科技大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	181
电子科技大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	185
电子科技大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	187
电子科技大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	193
电子科技大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	196

电子科技大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	202
电子科技大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	204
电子科技大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	208
电子科技大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	210
中山大学 1999 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	215
中山大学 1999 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	219
中山大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	222
中山大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	226
中山大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	229
中山大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	234
武汉大学 1999 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	238
武汉大学 1999 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	241
天津大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	244
天津大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	246
天津大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	250
天津大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	253
天津大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	258
天津大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试答案	261

中国科学技术大学
1998 年招收硕士学位研究生入学考试试题
试题名称:物理化学

一、选择题(10 分)

1. 在 298K 时,蒸气苯在石墨上的吸附,符合 Langmuir 吸附等温式,在 40Pa 时覆盖度 $\theta=0.05$,当 $\theta=0.5$ 时苯气体的平衡压力为 ()
(A) 400Pa (B) 760Pa (C) 1 000Pa (D) 200Pa
2. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶,电解质聚沉能力最强的是 ()
(A) $K_3[Fe(CN)_6]$ (B) $MgSO_4$ (C) $FeCl_3$ (D) NaCl
3. 25℃时,同浓度稀溶液 LiI、HI、LiCl 中的摩尔电导率 λ_m (LiI 、 $\lambda_m(H^+)$ 、 $\lambda_m(LiCl)$) 值分别为 1.17×10^{-2} 、 350×10^{-2} 和 $1.15 \times 10^{-2} \text{ Sm}^2/\text{mc}$. LiCl 中的 Li^+ 移数为 0.34,设其中的电解质完全电离,则 HI 中 H^+ 的迁移数为 ()
(A) 0.18 (B) 0.82 (C) 0.34 (D) 0.66
4. 溶胶与大分子溶液的相同点是 ()
(A) 是热力学稳定体系 (B) 是热力学不稳定体系
(C) 是动力学稳定体系 (D) 是动力学不稳定体系
5. 反应 $A \xrightarrow{K_1} B(I): A \xrightarrow{K_2} D(II)$. 已知反应(I)的活化能 E_1 大于反应(II)的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例? ()
(A) 提高反应温度 (B) 延长反应时间
(C) 加入适当催化剂 (D) 降低反应温度

二、计算题

1. (5 分)

等温等压(298.15K, $P^\ominus$)条件下,某一化学反应在不作非体积功条件下进行,放热 40.0kJ/mol,若该反应通过可逆电池来完成,则吸热 4.00kJ/mol,求该化学反应的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$.

2. (12 分)

1mol 液体 A,在 $P^\ominus$ 及正常沸点 T_b 下,在真空容器中蒸发,最终变为与初态同温(T_b)、同压($P^\ominus$)的 1mol 蒸气 A. 设蒸气为理想气体,与气体体积相比,液体的体积可忽略不计. 已知液体 A 在 60℃时饱和蒸气压为 $0.50P^\ominus$,蒸发热为 35.00kJ/mol,并设蒸发热与温度无关.

(1) 计算该液体的正常沸点 T_b (即压力为 $P^\ominus$ 时的沸点).

(2) 计算过程的 ΔU 、 Q 、 ΔS 、 ΔG .

3. (12 分)

定压 $P^\ominus$ 时,氯化钾和氟锂酸钾形成稳定化合物 $KCl \cdot K_2T_aF_7$ (用 O 表示),其熔点为 758℃,KCl 的摩尔分数分别为 0.2 和 0.8 时,C 分别与 KCl、 $K_2T_aF_7$ 形成两个低共熔体,低共熔点都为 700℃. KCl 与 $K_2T_aF_7$ 的熔点分别为 770℃及 726℃.

(1) 绘出 KCl 和 $K_2T_aF_7$ 体系的相图.

(2) 标明相图中各区的相态.

(3) 计算该体系在低共熔点的条件自由度 f^* 是多少?

4. (14 分)

气相化学反应: $(\text{CH}_3)_3\text{CHOH}(\text{g}) \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 已知 457.4K 时的 $K_f^\ominus = 0$.

36, 298.15K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ kJ/mol}$, 在涉及的温度范围内, $\Delta_r C_p = 16.72 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

(1) 求 $\ln K_f^\ominus$ 与温度 T 的函数关系式.

(2) 求 500K 时的 $K_r^\ominus$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus$.

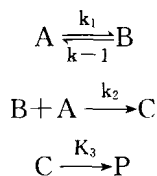
5. (10 分)

某一涉及一种反应物 A 的二级反应: $2\text{A} \longrightarrow \text{P}$, 此反应的速率常数可用下式表示: $k = 4.0 \times 10^{10} \text{ T}^{1/2} \exp\{-145200/RT\} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$.

(1) 在 600K 时, 当反应物 A 的初始浓度为 0.1 mol/dm^3 时, 此反应的半衰期为多少?

(2) 试问 300K 时此反应的阿仑尼乌斯活化能 E_a 是多少?

(3) 如果上述反应是通过下列历程进行的:



其中 B 和 C 是活性中间产物, P 为最终产物. 试问在什么条件下反应速率方程显示为二级反应?

6. (8 分)

(1) 设计一个电池, 其中进行下述反应: $\text{Fe}^{2+}(\text{a}_2) + \text{Ag}^+(\text{a}_1) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{a}_3)$ 请写出电池表达式. 并计算上述电池反应在 298K 时平衡常数 $K_a^\ominus$.

(2) 将过量磨细的银粉加到浓度为 0.04 mol/kg 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 当反应达到平衡时, Ag^+ 的浓度为多少? 设活度系数均为 1, 已知: $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$; $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$.

7. (6 分)

293K 时汞的表面张力 $\gamma = 4.85 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$, 求在此温度及 101.325kPa 的压力下, 将半径 $R_1 = 1 \text{ mm}$ 的汞滴分散成半径 $R_2 = 10^{-5} \text{ mm}$ 的微小汞滴至少需要消耗多少功?

8. (8 分)

298K, $p^\ominus$ 压力时, 电解一含 Zn^{2+} 溶液, 直至浓度降为 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/kg}$ 时, 仍不会有 H_2 气析出, 问溶液的 pH 值应控制在多少为好? 已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{Zn}(\text{s})$ 上的超电势为 0.72V, 并设此值与溶液浓度无关, 活度系数 $\gamma_{\pm} = 1$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$.

9. (8 分)

某反应在催化剂作用下的 $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$ (298.15 K) 比非催化反应的降低了 20 kJ/mol , $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$ 降低了 $50 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, 计算 298.15K 下, 催化反应速率常数与非催化反应速率常数之比.

10. (7 分)

用沙克尔-特鲁德计算 298.15K、 $P^\ominus$ 时 1 mol 氖(Ne)的平动熵 $S_m^\ominus$, 已知 Ne 的原子量为 20.18, 玻尔兹曼常数 $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 普朗克常数 $h = 6.62608 \times 10^{-31} \text{ J} \cdot \text{s}$.

中国科学技术大学

1998 年招收硕士学位研究生入学考试答案

试题名称: 物理化学

一、选择题

1. B 2. C 3. B 4. C 5. B

二、计算题

1. $\Delta_r S_m^\ominus = 4000/298.15 = 13.42 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

2. (1) 据克拉贝龙方程 $\ln(p_2/p_1) = (\Delta H/R)(1/T_b - 1/T_2)$
 $\ln(0.50 p^\ominus / p^\ominus) = (35000/8.314)(1/T_b - 1/333.15)$
 $T_b = 352.49 \text{ K}$

(2) $\Delta U = \Delta H \Delta(pV) = \Delta H - (p_g V_g - p_l V_l) = \Delta H - p_g V_g = \Delta H - nRT$
 $= 1 \times 35000 - 1 \times 8314 \times 352.49 = 32069 \text{ J}$

因为真空蒸发, 所以 $W=0$, 于是:

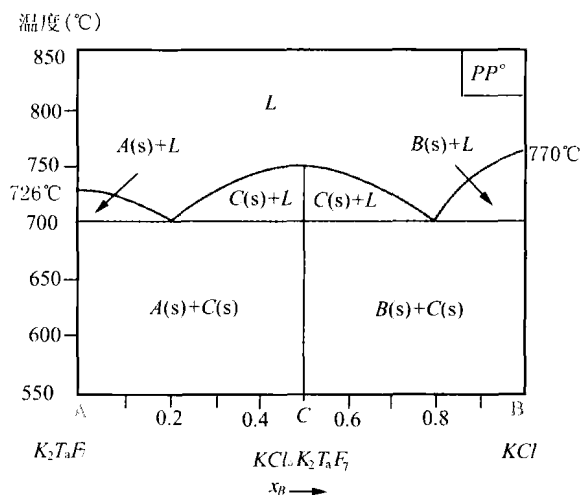
$$Q = \Delta U = 32069 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta H/T = 35000/352.49 = 99.29 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 3500 - 352.49 \times 99.29 = 0$$

也可设计可逆相变过程, 直接得: $\Delta G=0$

3. (1) 绘出相图如下:



(2) 相图中各相区的相态已标在相图上.

(3) 低共熔点时, 三相平衡共存, 即 $\Phi=3$.

据相律 $f + \Phi = C + 2$, $f^* + \Phi = C + 1$

$$\therefore f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$$

4. (1) $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT$

$$= 61.5 \times 10^3 + \int_{298.15}^T 16.72 dT$$

$$= 56.51 \times 10^3 + 16.72T \text{ J/mol}$$

$$d \ln K_f^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus(T) / RT^2 = 56.51 \times 10^3 / RT^2 + 16.72 / RT$$

积分上式:

$$\ln K_f^\ominus - \ln K_f^\ominus(457.4\text{K}) = \int_{457.4}^T (56.51 \times 10^3 / RT^2 + 16.72 / RT) dT$$

$$\ln K_f^\ominus = (16.72/R) \ln T - 56515 / RT + 1.521$$

(2) 当 $T=500\text{K}$ 时,

$$\ln K_f^\ominus(500\text{K}) = (16.72/8.314) \ln 500 - 56515 / (8314 \times 500) + 1.521$$

$$= 0.4238$$

$$K_f^\ominus = 1.53$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus = -8314 \times 500 \times 0.4238 = -1762 \text{ J/mol}$$

$$5. (1) r = -d[A]/2dt = k[A]^2$$

$$1/[A] - 1/[A]_0 = 2kt$$

$$t_{1/2} = 1/2k[A]_0 = 1/\{2 \times 4.0 \times 10^{10} \times 600^{1/2} \exp[8.314 \times 600] \times 0.1\}$$

$$= 22.34 \text{ (s)}$$

(3 分)

$$(2) E_a = RT^2 d \ln k / dT$$

$$= RT^2 (1/2T - 145200 / RT^2)$$

$$= (1/2)RT + 145200$$

$$= 146447 \text{ J/mol}$$

(3 分)

(3) 稳态近似:

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[A][B] = 0 \quad (1)$$

$$d[C]/dt = k_2[A][B] - k_3[C] = 0 \quad (2)$$

$$\text{由(1): } [B] = k_1[A] / \{k_{-1} + k_2[A]\}$$

$$\text{由(2): } k_3[C] = k_2[A][B]$$

(2 分)

$$r = d[p]/dt = k_3[C]$$

$$= k_2[A][B]$$

$$= k_2[A]k_1[A] / \{k_{-1} + k_2[A]\}$$

$$= k_1k_2[A]^2 / \{k_{-1} + k_2[A]\}$$

∴ 当 $k_{-1} \gg k_2[A]$ 时

(2 分)

$$r = (k_1k_2/k_{-1})[A]^2 \quad \text{二级反应}$$

$$6. (1) Pt | Fe^{3+}(a_3, Fe^{2+}(a_2)) || Ag^+(a_1) | Ag(s)$$

(2 分)

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(Ag^+/Ag) - \varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

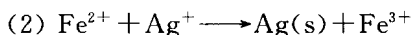
$$= 0.7991 - 0.771$$

$$= 0.0281 \text{ V}$$

$$K_s^\ominus = \exp\{nFE^\ominus/RT\} = \exp\{1 \times 96500 \times 0.0281 / 8.314 \times 298\}$$

$$= 2.988$$

(2 分)



$$x \quad x \quad 1 \quad 0.01-x$$

$$K_a^\circ = 1 \times (0.04-x)/x^2 = 2.988 \quad (2 \text{ 分})$$

$$x = 0.0361 \quad \text{即} [\text{Ag}^+] = 0.0361 \quad \text{mol/kg} \quad (2 \text{ 分})$$

$$7. (4/3)\pi R_1^3 = N \times (4/3)\pi R_2^3$$

$$N = (R_1/R_2)^3 = (10^{-3}/10^{-8})^3 = 10^{15} \quad (2 \text{ 分})$$

$$A_1 = 4\pi R_1^2; A_2 = 4\pi R_2^2 \times N = 10^{15} \times 4\pi R_2^2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$W_{\min} = |\Delta G| = |\gamma \cdot \Delta A| = \gamma \cdot (A_2 - A_1)$$

$$= 4.85 \times 10^{-1} \times 4\pi [10^{15}(10^{-8})^2 - (10^{-3})^2]$$

$$= 0.6095 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$8. \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (RT/2F) \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

$$= -0.7628 + 0.02958 \log(1.0 \times 10^{-4})$$

$$= -0.8811 \text{ (V)} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = (RT/F) \ln[\text{H}^+] - \eta(\text{H}_2)$$

$$= -0.05916 \text{ pH} - 0.72 \text{ (V)} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0.8811 > -0.05916 \text{ pH} - 0.72 \text{ pH} > 2.72 \quad (2 \text{ 分})$$

$$9. k = \{k_B T/h\} (C^\ominus)^{1-n} \exp\{\Delta^\ddagger S_m^\ominus/R\} \exp(-\Delta^\ddagger H_m^\ominus/RT) \quad (2 \text{ 分})$$

$$k(\text{催})/k(\text{非}) = \exp\{\Delta(\Delta^\ddagger S_m^\ominus/R) \exp(-\Delta^\ddagger H_m^\ominus/RT)\}$$

$$= \exp\{-50/8.314\} \exp\{20 \times 10^3/(8.314 \times 298.15)\}$$

$$= 7.80 \quad (2 \text{ 分})$$

$$10. \text{氮原子质量} \quad m = 20.18 \times 10^{-3}/6.022 \times 10^{23} = 3.351 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$V_m = nRT/p = 1 \times 8.314 \times 298.15/101325 \approx 0.02446 \text{ m}^3$$

$$S_m^\ddagger = R\{\ln[2\pi mkT]^{3/2} V_m/Lh^3 + 5/2\}$$

$$= 8.314 \times \{\ln[(2\pi \times 3.351 \times 10^{-26} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 298.15)^{3/2}$$

$$\times 0.02446/6.022 \times 10^{23} (6.6261 \times 10^{-34})^3] + 5/2\}$$

$$= 146.21 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

中国科学技术大学

1999 年招收硕士学位研究生入学考试试题

试题名称:物理化学

一、选择题部分(共五题,每题 2 分)

1. 1 mol 理想气体在 100℃ 作如下等温膨胀变化:初态体积 25dm³,终态体积 100dm³。先在外压恒定为体积等于 50dm³ 时的压力下膨胀到 50 dm³,再在外压恒定为终态压力下膨胀到 100dm³。整个变化所做膨胀功为: ()

- (A) 3101 J (B) 5724 J (C) 2573 J (D) 4208 J

2. 373.15K 和 $p^\ominus$ 下,水的蒸发潜热为 40.7kJ · mol⁻¹, 1mol 水的体积为 18.8cm³, 1mol 水蒸汽的体积为 30200cm³,在该条件下 1 mol 水蒸发为水蒸汽的 ΔU 为 ()

- (A) 45.2 · kJ (B) 40.7 kJ (C) 37.6kJ (D) 52.5kJ

3. 373.15K 和 $p^\ominus$ 下, 1mol 水汽化膨胀为 373.15K 和 $p^\ominus$ 的水蒸汽,则该变化的 ΔG 为: ()

- (A) 40.7 kJ (B) 52.5kJ (C) 37.6 kJ (D) 0

4. 用界面移动法测定 H⁺ 离子的迁移率(淌度),在历时 750 秒后,界面移动了 4.0cm. 迁移管两极之间的距离为 9.6cm,电位差为 16.0 V,设电场是均匀的, H⁺ 离子的迁移率为: ()

- (A) $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (B) $5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(C) $8.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (D) $3.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5. 在稀的砷酸溶液中通入 H₂S 制备硫化砷(As₂S₃)溶胶,该溶胶稳定剂是 H₂S,则其胶团结构式是: ()

- (A) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x+} \cdot x\text{HS}^-$,
(B) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$,
(C) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot x\text{HS}^-$,
(D) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x+} \cdot x\text{H}^+$.

二、计算题部分

1. (9 分)

温度与压力分别为 298.15K, $p^\ominus$ 时,已知下列反应的热效应:

- (1) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(2) $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(3) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求反应 $2\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 的摩尔焓变 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = ?$

2. (10 分)

试应用麦克斯韦(Maxwell)关系式证明理想气体的内能与体积无关,而仅是温度的函数

[即 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$]; 而范德华(van der waals)气体的内能随体积的增大而增加[即 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T > 0$].

3. (10 分)

已知 25℃ 时, 液态水的饱和蒸汽压为 3167Pa, 试计算 25℃, $p^\ominus$ 时, 1mol 过冷水蒸汽变为同温同压下液态水的 ΔG , 并判断该变化是否自发。已知液态水的摩尔体积 $V_m(l) = 1.807 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. (10 分)

苯的正常沸点为 80.1℃, 在 100g 苯中加入 13.76g 联苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ 之后, 苯的沸点升至 82.4℃。已知苯与联苯的摩尔质量分别为 $M(\text{苯}) = 78.108 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $M(\text{联苯}) = 154.2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求: (1) 苯的沸点升高常数; (2) 苯的蒸发热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

5. (9 分)

硝基苯和水组成完全不互溶二组分混合液。在 $p^\ominus$ 下, 其沸腾温度为 90℃。已知 99℃ 时水的蒸汽压为 97.709kPa。水与硝基苯的摩尔质量分别为 $M_{\text{水}} = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $M_{\text{硝}} = 123.11 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将硝基苯进行水蒸汽蒸馏, 试求馏出物中硝基苯所占质量百分数。

6. (9 分)

已知反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

在 457.4K 时, $K_p^\ominus = 0.36$, 本反应的 $\Delta_r C_p = 0$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 6.150 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 500K 时的 $K_p^\ominus$ 。

7. (9 分)

设有某气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为 ϵ , 其统计权重为 2, 忽略更高能级。

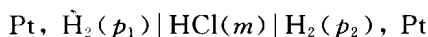
(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式;

(2) 设 $\epsilon = kT$, 求出相邻两能级上最可几分子数之比 N_1/N_0 的值;

(3) 设 $\epsilon = kT$, 试计算 1 mol 该气体的平均能量为多少? ($T = 298.15\text{K}$)。

8. (6 分)

下列电池



设氢气符合状态方程

$$pV_m = RT + \alpha p$$

式中 $\alpha = 1.481 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 且与温度, 压力无关。当氢气的压力 $p_1 = 20.0 \times p^\ominus$, $p_2 = p^\ominus$ 时,

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算电池在温度为 293.15K 时的电动势;

(3) 温度恒定为 293.15K, 发生 1mol(1) 中写出的电池反应, 其可逆热效应 Q_{Rm} 是多少?

9. (6 分)

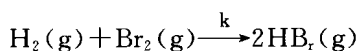
298.15K 时, 有一含 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 的、浓度都为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的中性溶液 ($\text{pH} = 7$), 用 Pt 电极电解, 已知 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^\ominus = -0.763\text{V}$, $\varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^\ominus = -0.403\text{V}$, 氢气的超电势 $\eta_{\text{H}_2} = 0.6\text{V}$, Zn 与 Cd 的超电势忽略不计,

(1) 哪种金属首先在阴极上析出? 为什么?

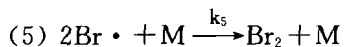
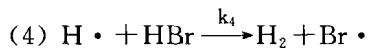
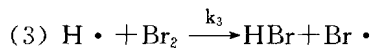
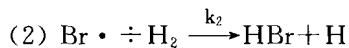
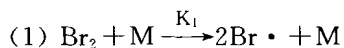
(2) 第二种金属刚析出时, 首先析出金属的浓度是多少?

10. (9 分)

气相反应



的反应历程(基元反应)为:



用稳态近似法推出总反反应的动力学方程.

11. (6 分)

水中有一直径为 $1.000 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的水汽泡(水面下附近,并忽略水柱的静压力),水的温度在沸点附近(即将沸腾),若该汽泡能顺利浮出水面,汽泡的温度为多少? 该汽泡中有多少个水分子? (已知此时水的表面张力 $\gamma = 0.0580 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度 $\rho = 0.95 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水的摩尔质量为 $M = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的汽化热近似为常数 $\Delta_f^\circ H_m = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 水汽近似为理想气体,大气压力为 $p = 101325 \text{ Pa}$).

中国科学技术大学

1999 年招收硕士学位研究生入学考试答案

试题名称: 物理化学

一、选择题部分

1. (A) 2. (C) 3. (D) 4. (A) 5. (B)

二、计算题部分

$$\begin{aligned}
 1. \Delta_r H_m^\ominus &= 2 \times \Delta_r H_{m,2}^\ominus + 2 \times \Delta_r H_{m,3}^\ominus - \Delta_r H_{m,1}^\ominus \\
 &= (-787.0 - 571.6 + 870.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -488.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

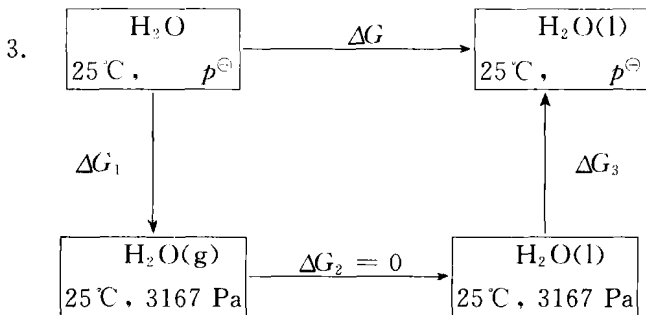
$$2. \because \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \text{ 与 } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - P$$

$$(1) \text{ 理想气体 } pV = nRT, \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}, \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{nR}{V} - p = p - p = 0$$

$$(2) \text{ 范德华气体 } p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}, \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V-nb},$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{nR}{V-nb} - p = \frac{n^2 a}{V^2} > 0.$$



设水蒸汽是理想气体, 则

$$\Delta G_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{3167}{101325} = -8590.5 \text{ J}$$

设水的摩尔体积 $V_m(l)$ 不随压力的变化而变化, 则

$$\begin{aligned}
 \Delta G_3 &= \int_{p_1}^{p_2} nV_m(l) dp = nV_m(l) \times (p_2 - p_1) \\
 &= 1 \times 1.807 \times 10^{-5} \times (101325 - 3167) \\
 &= 1.774
 \end{aligned}$$

于是 $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -8590.5 + 0 + 1.774 = -8588.7 \text{ J} < 0$

$$4. (1) \text{ 联苯的质量摩尔浓度 } m = \frac{13.76 \times 10^{-3}}{1542 \times 10^{-1}} \times \frac{1000}{100} = 0.8923 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由 $\Delta T_b = K_b \times m$ 得

$$K_b = \Delta T_b / m = (82.4 - 80.1) / 0.8923 = 2.578 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

(2) 由 $K_b = \frac{RT^2 M(\text{苯})}{\Delta_f^\circ H_m^\ominus}$ 得

$$\Delta_f^\circ H_m^\ominus = \frac{RT^2 M(\text{苯})}{K_b} = \frac{8314 \times 35325^2 \times 78.108 \times 10^{-3}}{2.578} = 31.43 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 设馏出物共 100g, 其中水与硝基苯各为 $W_{\text{水}}(\text{g})$ 与 $W_{\text{硝}}(\text{g})$

已知 99℃ 时, $p_{\text{水}}^* = 97.709 \text{ kPa}$, 则 $p_{\text{硝}}^* = 101325 - p_{\text{水}}^* = 3.616 \text{ kPa}$

$$\frac{W_{\text{水}}}{W_{\text{硝}}} = \frac{p_{\text{水}}^* \times M_{\text{水}}}{p_{\text{硝}}^* \times M_{\text{硝}}}, \quad \frac{100 - W_{\text{硝}}}{W_{\text{硝}}} = \frac{p_{\text{水}}^* \times M_{\text{水}}}{p_{\text{硝}}^* \times M_{\text{硝}}},$$

$$\frac{100 - W_{\text{硝}}}{W_{\text{硝}}} = \frac{97.709 \times 10^3 \times 18.016 \times 10^{-3}}{3.616 \times 10^3 \times 123.11 \times 10^{-3}}, \quad W_{\text{硝}} = 20.10 \text{ g}$$

硝基苯在馏出物中所占百分数为 $20.10/100 = 20.10\%$

6. 由基尔霍夫定律 $\Delta_r H_m(T_m) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$ 知, 当 $\Delta_r C_p = 0$ 时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变化。根据吉布斯-亥姆霍兹公式得

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + C, \quad C \text{ 为常数}$$

$$\ln 0.36 = -\frac{61500}{8314 \times 4574A} + C, \quad C = 15.15$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + 15.15 = 15.15 - \frac{73972}{T}$$

当 $T = 500 \text{ K}$ 时, $\ln K_p^\ominus = 0.3562$, $K_p^\ominus = 1.428 = 1.43$ 。

7. (1) A 分子总配分函数为

$$q = \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT) = g_0 \exp(-\epsilon_0/kT) + g_1 \exp(-\epsilon_1/kT) = 1 + 2 \exp(-\epsilon/kT)$$

$$(2) \frac{N_1}{N_0} = \frac{2 \exp(-\epsilon/kT)}{1} = \frac{2 \exp(-kT/kT)}{1} = 0.73576$$

$$(3) U_m = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} = RT^2 \cdot \frac{2 \exp(-\epsilon/kT)}{1 + 2 \exp(-\epsilon/kT)} \cdot \frac{\epsilon}{kT^2}$$

$$= RT \cdot \frac{2 \exp(-kT/kT)}{1 + 2 \exp(-kT/kT)}$$

$$= 0.42388 RT = 0.42388 \times 8.314 \times 298.15$$

$$= 1050.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

8. (1) 负极反应 $\text{H}_2(p_1) - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+(m)$

正极反应 $2\text{H}^+(m) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(p_2)$

电池反应 $\text{H}_2(p_1) \rightarrow \text{H}_2(p_2)$

$$(2) \Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{P} + \alpha \right) dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$$

$$E = \frac{-\Delta_r G_m}{zF} = \frac{1}{zF} [RT \ln \frac{p_1}{p_2} + \alpha(p_1 - p_2)] = \frac{1}{2 \times 96485} \times$$