

中国科学院大学

2013 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

科目名称：物理化学(甲)

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。
3. 可以使用不带储存及编程功能的计算器。

下列一些基本常数供解题时参考：

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ； 玻兹曼常数 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ；
摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； 法拉第常数 $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

一、是非题 (每小题 1 分，共 15 分) (判断下列各题是否正确，正确用“√”表示，错误用“×”表示)

1. 卡诺循环可以用图 1 表示。
2. 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小是振动能 > 转动能 > 平动能。
3. 玻尔兹曼分布定律的适用条件为近独立粒子体系，且为处于热力学平衡态的任意体系。
4. 在稀溶液中，对溶质 B 而言，平衡时其化学势为 $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$ ，其中 $\mu_B^*(T, p)$ 为纯 B 在 T, p 时的化学势。
5. 根据离子独立移动定律，在极稀的 HCl 溶液和极稀的 HAc 溶液中，氢离子的无限稀释摩尔电导率 $\lambda_{\text{H}^+}^\infty$ 是相同的。
6. 在相同的温度和压力下，将一定体积的水分散成许多小水滴，经过这一变化过程后，其表面张力不变。
7. 在同一稀溶液中组分 B 的浓度可用 x_B 、 m_B 、 c_B 表示，其标准态的选择不同，则相应的化学势也不同。
8. 由于杠杆规则是根据物料守恒而导出的，所以无论两相平衡与否，皆可用杠杆规则进行计算。
9. 相律是根据热力学平衡条件推导而得的，故只能处理真实的热力学平衡系统。
10. 反应平衡常数值改变了，化学平衡一定会移动；反之，平衡移动了，反应平衡常数值也一定会改变。
11. 气体分子运动的微观模型认为，分子彼此的碰撞及分子与器壁的碰撞是完全

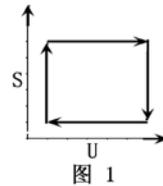


图 1

弹性的。

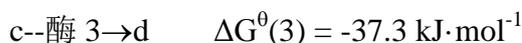
12. 不同反应有不同的速率常数，速率常数与反应温度、反应介质(溶剂)、催化剂等有关，甚至会随反应器的形状、性质而异。
13. 稳态近似法认为，对于活泼的自由基等中间产物，由于其浓度低、寿命短，可近似地认为在反应达到稳态后，它们的浓度基本上不随时间而变化，所以稳态近似法可以用于敞开和封闭系统。
14. 电极电势的绝对值无法测量。
15. 测量电池电动势应采用高灵敏度万用表。

二、单项选择题 (每小题 2 分，共 60 分)

1. 某体系在非等压过程中加热，吸热 Q ，使温度从 T_1 升至 T_2 ，则此过程的焓增量 ΔH 为：
(A) $\Delta H=Q$ (B) $\Delta H=0$ (C) $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$ (D) ΔH 等于别的值
2. 下列对于可逆的卡诺循环的理解中，错误的是：
(A) 经历此循环后，体系本身无任何变化
(B) 经历此循环后，体系与环境都没有任何变化
(C) 经历此循环后，体系没有变化，但环境发生了变化
(D) 经历此循环后，再倒转反向经一个可逆的卡诺循环，体系及环境都没有任何变化
3. 1 mol 理想气体经绝热自由膨胀使体积增大 10 倍，则物系熵变为：
(A) $\Delta S=0$ (B) $\Delta S=19.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (C) $\Delta S<19.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (D) $\Delta S>19.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
4. 关于封闭体系的热力学基本方程， $dU = TdS - pdV$ ，以下说法错误的是：
(1) 可适用于单组分理想气体的任何过程
(2) 对于无非体积功的过程，等式右边第一项代表热，第二项代表功
(3) 可适用于无非体积功的可逆过程 (4) 只适用于单组分体系
(A) (1),(2) (B) (2),(3) (C) (3),(4) (D) (2),(4)
5. 热温商表达式 $\delta Q/T$ 中的 T 是什么含义：
(A) 体系的摄氏温度 (B) 体系的绝对温度
(C) 环境的摄氏温度 (D) 环境的绝对温度
6. 298 K 时， $\text{HCl}(\text{g}, M = 36.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$ 溶解在甲苯中的亨利常数为 $245 \text{ kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ ，当 $\text{HCl}(\text{g})$ 在甲苯溶液中的浓度达 2 % 时， $\text{HCl}(\text{g})$ 的平衡压力为：
(A) 134 kPa (B) 11.99 kPa (C) 4.9 kPa (D) 49 kPa

7. 0.1 mol 蔗糖溶于 500 g H₂O(l)后溶液的凝固点降低 0.372 °C, 当 0.6 mol 葡萄糖溶于 1000 g H₂O(l)后溶液的凝固点降低:
- (A) 2.232 °C (B) 1.116 °C (C) 0.558 °C (D) 1.061 °C
8. 高压气体间的反应, 下列平衡常数中仅与温度有关的是:
- (A) K_p (B) K_f (C) K_x (D) K_c
9. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 的平衡常数 K^θ 在某温度下为 0.25, 则在该温度下 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的平衡常数 K^θ 为:
- (A) 4 (B) 2 (C) 0.5 (D) 0.25
10. 某气体当平衡分压为 101.325 kPa 时, 有 0.02 mol 的气体溶解在 1000 g 水中, 当平衡分压为 202.650 kPa 时, 有 0.04 mol 的气体溶解在 1000 g 水中, 描述这一规律的定律是:
- (A) Boyle 定律 (B) Raoult 定律 (C) Dalton 分压定律 (D) Henry 定律
11. 在 T = 300 K, 如果分子 A 和 B 要经过每一千万次碰撞才能发生一次反应, 这个反应的临界能将是:
- (A) 170 kJ·mol⁻¹ (B) 10.5 kJ·mol⁻¹ (C) 40.2 kJ·mol⁻¹ (D) -15.7 kJ·mol⁻¹
12. 下列反应的速率表达式, 错误的是:
- (A) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, $-\text{d}[\text{H}_2]/\text{dt} = -\text{d}[\text{I}_2]/\text{dt} = \frac{1}{2}\text{d}[\text{HI}]/\text{dt}$
- (B) $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$, $\text{d}[\text{O}_2]/\text{dt} = -\frac{1}{2}\text{d}[\text{NO}_2]/\text{dt}$
- (C) $\text{I}\cdot + \text{I}\cdot + \text{M} = \text{I}_2 + \text{M}$, $-\text{d}[\text{I}\cdot]/\text{dt} = \text{d}[\text{I}_2]/\text{dt}$
- (D) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot = \text{C}_2\text{H}_6$, $-\frac{1}{2}\text{d}[\text{CH}_3\cdot]/\text{dt} = \text{d}[\text{C}_2\text{H}_6]/\text{dt}$
13. 已知某复杂反应的反应历程为 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$; $\text{B} + \text{D} \xrightarrow{k_2} \text{Z}$, 则 B 的浓度随时间的变化率 $-\text{d}C_{\text{B}}/\text{dt}$ 是:
- (A) $k_1C_{\text{A}} - k_2C_{\text{D}}C_{\text{B}}$ (B) $k_1C_{\text{A}} - k_{-1}C_{\text{B}} - k_2C_{\text{D}}C_{\text{B}}$
- (C) $k_1C_{\text{A}} - k_{-1}C_{\text{B}} + k_2C_{\text{D}}C_{\text{B}}$ (D) $-k_1C_{\text{A}} + k_{-1}C_{\text{B}} + k_2C_{\text{D}}C_{\text{B}}$
14. 在碰撞理论中校正因子 P 小于 1 的主要因素是:
- (A) 反应体系是非理想的 (B) 空间的位阻效应
- (C) 分子碰撞的激烈程度不够 (D) 分子间的作用力

15. 以下是三个需要酶催化的反应



如原始混合物中含有 a, 酶 1 及酶 3, 一定时间后有何现象?

- (A) 体系中一定出现 d (B) 体系中不出现 d
(C) 体系中不出现 b (D) 组分 a 的浓度不断下降到零

16. 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的强电解质溶液, 它的摩尔电导率数值近似于:

- (A) 与电导率相等 (B) 是电导率的 10^{-3} 倍
(C) 是电导率的 10^3 倍 (D) 是电导率的 10^2 倍

17. 相同温度下, 对于无限稀释的 H_2SO_4 , HCl 和 HNO_3 溶液, 下列说法不正确的是:

- (A) 氢离子的摩尔电导率都相同 (B) 氢离子的迁移数都相同
(C) 氢离子的淌度都相同 (D) 氢离子的迁移数不相同

18. 下列电池中液体接界电位不能忽略的是:

- (A) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(B) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) || \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$
(D) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{AgCl}, \text{Ag} - \text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$

19. 以下说法中正确的是:

- (A) 当建立 Donnan 平衡后, 膜内外同种正离子的化学势相等
(B) 电池 $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{aq}) || \text{KBr}(\text{aq}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}$ 的电动势与 Br^- 浓度无关
(C) 强电解质溶液的电导会随电解质浓度增大而增加
(D) 对于电池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$, 其中的盐桥可以用饱和 KNO_3 溶液

20. 实际电解时, 在阳极上首先发生氧化作用而放电的是:

- (A) 标准还原电极电位最大者 (B) 标准还原电极电位最小者
(C) 极化后不可逆还原电位最大者 (D) 极化后不可逆还原电位最小者

21. 已知 298 K 时, Ni^{2+}/Ni 的 $\varphi^\ominus = -0.250 \text{ V}$, Ag^+/Ag 的 $\varphi^\ominus = 0.799 \text{ V}$, 并可近似的用浓度代替活度, 今有一溶液内含有浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H^+ , Ni^{2+} , Ag^+ , 用 Pt 作为电极, 在某电流密度下 H_2 在 Ag 和 Ni 上的超电势分别为 0.20 V 和 0.40 V , 当外加电压逐渐增大时, 在阴极析出的顺序依次为:
- (A) Ag, Ni, H_2 (B) Ni, H_2 , Ag (C) Ag, H_2 , Ni (D) H_2 , Ni, Ag
22. 表面活性物质在不同情况下, 对体系具有提高润湿性及乳化、加溶和起泡等作用, 其中与界面张力的降低无直接关系的是:
- (A) 提高润湿性 (B) 乳化 (C) 加溶 (D) 起泡
23. 对于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 逐滴加入适量的盐酸稀溶液, 溶胶产生的现象将是:
- (A) 无明显现象 (B) 溶胶先沉淀, 然后逐渐溶解
(C) 立即溶解 (D) 产生沉淀, 且不溶解
24. Donnan 平衡可以基本上消除, 其主要方法是:
- (A) 降低小离子的浓度 (B) 升高温度, 降低粘度
(C) 在无大分子的溶剂一侧, 加入过量中性盐
(D) 调节 pH 值使大分子溶液处于等电点状态
25. $\Delta U = Q - p_{\text{外}}\Delta V$ 适用于 $W'=0$ 的封闭体系的:
- (A) 一切过程 (B) 恒外压过程 (C) 可逆过程 (D) 等压过程
26. 对于由 $\text{FeO}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{Fe}(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 组成并达到平衡的体系, 则其:
- (A) 独立组分数 $C=5$, 相数目 $\Phi=4$
(B) 独立组分数 $C=4$, 相数目 $\Phi=2$
(C) 自由度 $f=3$, 相数目 $\Phi=2$
(D) 独立组分数 $C=3$, 相数目 $\Phi=4$
27. 光化学平衡与一般平衡主要不同之点是:
- (A) 平衡是静态平衡而非动态平衡 (B) 平衡常数与压力无关
(C) 平衡常数与光强度有关 (D) 平衡常数与温度无关
28. 在溶液中, 溶质在固-液界面的吸附量:
- (A) 总是随浓度的增加而增加
(B) 随溶解度的增加而增加
(C) 随溶质极性的增加而增加
(D) 能使固-液界面自由能降低越多的溶质的吸附量越多

29. 在 Na_2SO_4 水溶液中, Na_2SO_4 的活度与其平均活度系数 γ_{\pm} 及溶液质量摩尔浓度 m 的关系是:

- (A) $m\gamma_{\pm}^3$ (B) $4\gamma_{\pm}^3\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^3$ (C) $8m\gamma_{\pm}^3$ (D) $16m\gamma_{\pm}^3$

30. 1 mol 某气体在 298 K, 1013250 Pa 下的逸度系数为 1.1, 该气体真实态与同温度理想态化学势的差值应为多少?

- (A) 236.1 J (B) 5941 J (C) 5704 J (D) -102.6 J

三、计算和简答 (共 75 分)

1. (12 分) 今有相同质量、不同温度的同种液体, 其温度分别为 T_1 和 T_2 , 已知该液体比热容为 C_p ,

- (1) 试计算其绝热混合的熵变;
(2) 以此体系通过计算推导验证热力学第二定律。

2. (6 分) 设某分子只有非简并的 2 个能级 0 和 ϵ , 且为独立定域子体系, 请计算当 $T \rightarrow \infty$ 时 1 mol 该物质的平均能量和熵。

3. (7 分) 将 12.2 g 苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)溶于 100 g 乙醇后, 使乙醇的沸点升高 1.13 K; 若将 12.2 g 苯甲酸溶于 100 g 苯后, 则使苯的沸点升高 1.36 K。(已知沸点升高常数 $K_b(\text{乙醇}) = 1.23 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_b(\text{苯}) = 2.62 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)。通过计算说明苯甲酸在两种溶剂中的存在形式。

4. (7 分) 292 K 时, 丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\gamma = \gamma_0 \ln \left(1 + b \frac{c}{c^{\ominus}} \right)$, 式中 γ_0 为纯水的表面张力, a 、 b 为常数。求:

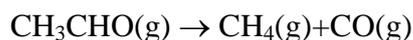
- (1) 该溶液中丁酸的表面过剩值 Γ_2 和其浓度 c 之间的关系 (假定活度系数均为 1)。
(2) 当 $c = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的 Γ_2 值。已知 $a = 0.0131 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $b = 19.62$ 。
(3) 当浓度增加到 $b \frac{c}{c^{\ominus}} \square 1$ 时的 Γ_2 值。假设此时表面上丁酸成单分子紧密排列层, 试计算在液面上丁酸分子的截面积。

5. (9 分) 为了将含非挥发性杂质的甲苯提纯, 在 86.0 kPa 压力下用水蒸气蒸馏。已知: 在此压力下该系统的共沸点为 80°C, 该温度下水的饱和蒸气压为 47.3 kPa, 设蒸气为理想气体, 问:

- (1) 气相的组成如何 (甲苯的摩尔分数)?
(2) 欲蒸出 100 kg 纯甲苯, 需消耗水蒸气多少千克?

6. (10 分) 在 281.15 K, 1 p⁰ 下, 将 0.13 mol 的 N_2O_4 溶于 1 升 CHCl_3 中, N_2O_4 分解为 NO_2 , 当达平衡时, 有 0.45% 的 N_2O_4 分解为 NO_2 。试计算在 0.85 dm³ CHCl_3 中溶解有 0.050 mol N_2O_4 时, 溶液的平衡组成。(设此反应可看作稀溶液反应)

7. (12 分) 乙醛(A)蒸汽的热分解反应如下:



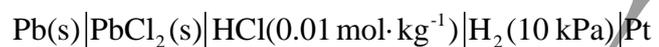
518 °C 下在一定容积的反应器中, 压力的变化有如下表所示的两组数据:

纯乙醛的初压 $p_{A,0}/\text{kPa}$	100 s 后系统总压 p/kPa
53.329	66.661
26.664	30.531

(1) 求反应级数, 速率常数;

(2) 若活化能为 $190.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 问在什么温度下其速率常数为 518°C 时的 2 倍?

8. (12 分) 计算 25 °C 时下列电池的电动势:



已知 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 在水中饱和溶液的质量摩尔浓度为 $0.039 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,
 $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = 0.126 \text{ V}$ 。(设溶液中离子的平均活度系数均为 1)