

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（乙）

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. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

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 $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 标准大气压 $p^0 = 101325 \text{ Pa}$

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. 卡诺循环包含了两个恒内能过程和两个恒熵过程。
2. 近独立定域粒子体系和经典极限下的非定域粒子体系的最概然分布公式不同。
3. 理想气体的混合物属于独立粒子体系。
4. 理想溶液混合热效应为零，因而分子间没有作用力。
5. 在相同的温度和压力下，相同质量摩尔浓度的葡萄糖和食盐水溶液具有不同的渗透压。
6. 亨利定律是稀溶液定律，任何溶质在稀溶液范围内都遵守亨利定律。
7. 表面活性剂具有增溶作用；增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低，而且是一个可逆的平衡过程。
8. 相律表述了平衡系统中相数、组分数及自由度数间的关系。
9. 若组分 A 与组分 B 组成的凝聚系统相图中(不生成固溶体)，形成 $A_2B(s)$ 、 $AB(s)$ 、 $AB_3(s)$ 三种化合物，则此系统中最多可形成 3 个最低共熔点。
10. 温度对化学平衡的影响表现为：对于放热反应，升温时平衡朝正向移动。
11. 化学反应达到平衡时的微观特征是：反应并未停止，只是正向进行的速率与反向进行的速率相等而已。
12. 碰撞理论之所以是半经验的，是因为应用其计算速率常数时，阈能必须由实

验活化能求得，而要求得实验中的活化能需要先测定一系列温度下的速率常数。

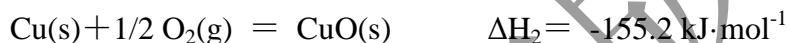
- 链反应的发现使化学动力学的研究从总包反应深入到基元反应，即由宏观反应动力学向微观反应动力学过渡。
- 电池极化现象表现为电极电势的改变。
- 离子平均活度系数与正负离子活度系数有关，是两者的代数加和。

二. 单项选择题 (60 分) (每小题 2 分, 共 60 分)

1. 1 mol 单原子理想气体, 由始态 $P_1=200$ kPa, $T_1=273$ K, 沿着 $P/V=$ 常数的途径可逆变化到终态压力为 400 kPa, 则 ΔH 为:

- (A) 17.02 kJ (B) -10.21 kJ (C) -17.02 kJ (D) 10.21 kJ

2. 下列热化学方程式:



那么, 用石墨还原 1 mol CuO 生成金属 Cu 的反应热是:

- (A) $-41.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $-238.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $41.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $-548.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3. 对于不做非体积功的封闭体系, 下面关系式中不正确的是:

- (A) $(\partial H / \partial S)_p = T$ (B) $(\partial F / \partial T)_v = -S$
(C) $(\partial H / \partial P)_s = V$ (D) $(\partial U / \partial V)_s = P$

4. 理想气体从同一始态(P_1, V_1, T_1)出发, 分别经绝热可逆途径(I)与绝热不可逆途径(II)到达体积相同的终态, 以 $S(I)$ 及 $S(II)$ 分别表示其终态熵值, 则:

- (A) $S(I) = S(II)$ (B) $S(I) > S(II)$
(C) $S(I) < S(II)$ (D) 无法确定 $S(I)$ 、 $S(II)$ 何者为大

5. 对于理想液体混合物:

- (A) $\Delta_{\text{mix}}H = 0$, $\Delta_{\text{mix}}S = 0$ (B) $\Delta_{\text{mix}}H = 0$, $\Delta_{\text{mix}}G = 0$
(C) $\Delta_{\text{mix}}V = 0$, $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ (D) $\Delta_{\text{mix}}V = 0$, $\Delta_{\text{mix}}S = 0$

6. 97.11°C 时, $x(\text{乙醇})=0.012$ 时的乙醇水溶液, 总蒸气压 P 为 101325 Pa, 该温度下纯水饱和蒸气压为 91293.8 Pa, 当温度不变, $x(\text{乙醇})=0.02$ 时, 下列各式错误的是:

- (A) $k_x = 927 \text{ kPa}$ (B) $k_x = 557 \text{ kPa}$
(C) $P(\text{水}) = 89.5 \text{ kPa}$ (D) $R(\text{乙醇}) = 18.5 \text{ kPa}$
7. 在 $0.1 \text{ kg H}_2\text{O}$ 中含 0.0045 kg 某纯非电解质的溶液, 于 272.685 K 时结冰, 该溶质的摩尔质量最接近于: (已知水的凝固点降低常数 K_f 为 $1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$)
(A) $0.135 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $0.172 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $0.090 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $0.180 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
8. 下列说法中正确的是:
(A) 标准平衡常数的数值不仅与方程式的写法有关, 而且还与标准态的选择有关。
(B) 因 $K^\theta = f(T)$, 所以对于理想气体的化学反应, 当温度一定时, 其平衡组成也一定。
(C) 若已知某气相生成反应的平衡组成, 则能求得产物的 $\Delta_f G_m^\theta$ 。
(D) 温度确定时, 若 $K^\theta = 1$, 说明该反应在此温度, 压力为 100 kPa 的条件下已达到平衡。
9. 已知 645°C 时 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的分解压力为 64.83 atm , 则此时分解反应 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\theta$ 为:
(A) 14.39 kJ (B) 15.92 kJ (C) -15.92 kJ (D) -31.83 kJ
10. FeCl_3 和 H_2O 形成四种水合物: $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{FeCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{FeCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这个系统的组分数(独立)是:
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
11. 对相图中的“结线”理解不正确的是:
(A) 在二元体系中结线一定是一条平行于横轴的水平线
(B) 从物系点到结线两端的长度比, 代表了该条件下两平衡相所含物质的数量比
(C) 结线的长度代表了某一平衡相的质量或物质的量分数
(D) 在定压相图中, 温度不同时其结线的长度一般也就不同
12. 对于过渡状态理论的“势能面”, 下列说法中正确的是:
(A) 体系位能只是原子核间距的函数
(B) 活化络合物为线型三原子分子时, 势能值可用平面模型来描述
(C) 活化络合物为非线型三原子分子时, 势能值应当用三维空间模型来描述

- (D) 在势能面上的马鞍点势能值最大
13. 某反应在 t 时刻生成两种产物，且在一定条件下这两种产物的相对含量不随时间而改变，则该反应必然是：
- (A) 对峙反应 (B) 平行反应 (C) 连串反应 (D) 不能确定
14. 关于助催化剂，下列说法正确的是：
- (A) 本身有较大的活性 (B) 是大量加入催化剂中的物质
(C) 本身无活性或活性很小 (D) 不能提高催化剂的活性
15. 气体分子反应的碰撞理论，有缺陷的方面是：
- (A) 解释不了 E_a 与 T 的关系及 $A \propto T^{1/2}$ 的原因
(B) 说明不了阿累尼乌斯公式成立的原因
(C) 不能从理论上求得速度常数 k
(D) 不能给出 A 及 E_a 的明确意义
16. 在 Hittorf 法测迁移数的实验中，用 Ag 电极电解 AgNO_3 溶液，测出在阳极区 AgNO_3 的浓度增加了 $x \text{ mol}$ ，而串联在电路中的 Ag 库仑计上有 $y \text{ mol}$ 的 Ag 析出，则 Ag^+ 离子迁移数为：
- (A) xy (B) y/x (C) $(x-y)/x$ (D) $(y-x)/y$
17. 质量摩尔浓度为 b ，离子平均活度因子(系数)为 γ_{\pm} 的 MgSO_4 溶液的活度 a_B 为：
- (A) $\gamma_{\pm}^2(b/b^\ominus)$ (B) $2\gamma_{\pm}^2(b/b^\ominus)$ (C) $4\gamma_{\pm}^2(b/b^\ominus)$ (D) $8\gamma_{\pm}^2(b/b^\ominus)$
18. 下面说法中完全正确的是：
- (A) 醌氢醌电极的优点是不易中毒，可在还原剂的溶液中使用
(B) 玻璃电极的优点是不受氧化剂及 pH 值范围的影响
(C) 甘汞电极的主要优点是可逆性高，电势稳定
(D) 标准氢电极的主要优点是不易受外界因素影响
19. $\text{Li}-\text{Cl}_2$ 电池结构如下： $\text{Li} | \text{LiCl} ((\text{饱和液})\text{有机溶剂}) | \text{Cl}_2 (\text{P}^\ominus), \text{Pt}$ ，已知得失电子 $n = 1$ ， $\Delta G_m^\ominus [\text{LiCl}(\text{s})] = -384 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则该电池的电动势值 E^\ominus 为：
- (A) 1V (B) 2V (C) 3V (D) 4V
20. 当一定量的电荷 Q 通过电解质溶液时，在电极上发生反应的物质的质量：
- (A) 与电流强度成正比

- (B) 与离子浓度成正比
- (C) 与通过 1 mol 电子的电量(1F)所反应的物质的质量成正比
- (D) 与离子所带电荷成反比
21. 25°C用盐酸酸化到 pH = 4 的硝酸镉水溶液中含镉 ($a=0.001$), 用铂作两极电解, 已知 $\varphi^\theta(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$, H_2 在铂电极上超电势为 0.16 V, 当外电压逐步升高, 则在阴极上:
- (A) Cd 先析出 (B) H_2 先析出, 继而也有 Cd 析出
- (C) Cd, H_2 同时析出 (D) H_2 析出, Cd 不会析出
22. 对一般液体泡沫起泡剂的性能及作用, 描写不正确的是
- (A) 降低气液界面的表面张力
- (B) 起泡剂能分解产生不溶解气体
- (C) 能产生有一定机械强度, 有弹性的气泡膜
- (D) 有适当的表面粘度, 以免膜中液体流走
23. 一矩形金属框, 其中有一边可以滑动, 且边长为 0.1 m, 在框架上有一液膜, 在等温等压下, 液膜的表面自由能随表面的变化率是 $0.38 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 当可动边向外移动 0.05 m 时, 外界所做的功最小为:
- (A) $3.8\times 10^{-3} \text{ J}$ (B) $1.9\times 10^{-3} \text{ J}$ (C) $-1.9\times 10^{-3} \text{ J}$ (D) $76\times 10^{-3} \text{ J}$
24. 根据双电层理论, 一溶胶带正或负电的决定因素是:
- (A) 胶核选择吸附离子 (B) 配制溶胶的方法
- (C) 胶核比表面大小 (D) 稳定剂与胶核本身性质
25. 实际气体向真空绝热膨胀, 下列物理量中哪个为零:
- (A) ΔT (B) ΔH (C) ΔU (D) ΔV
26. 若将水汽设为理想气体, 将 373 K, 101325 Pa 下的水汽与 373 K, 201650 Pa 下的水汽相比较, 两者的化学势:
- (A) 前者大于后者 (B) 后者大于前者 (C) 两者相等 (D) 无法比较
27. 若气-固吸附服从 Langmuir 吸附等温式, 则下列线性关系不正确的是:
(θ : 覆盖度, P: 被吸附气体压力, V: 被吸附气体体积):
- (A) $1/\theta \sim 1/P$ (B) $\theta \sim P$ (C) $1/V \sim 1/P$ (D) $P/V \sim P$
28. 下列增溶作用的特点, 不正确的是:
- (A) 能使被增溶物质的化学势降低 (B) 过程是可逆平衡

(C) 增溶物已被拆散成单个分子 (D) 发生在表面活性剂临界胶束浓度以后

29. 以下关于玻璃电极的说法正确的是:

- (A) 玻璃电极是一种不可逆电极
- (B) 玻璃电极的工作原理是根据膜内外溶液中被测离子的交换
- (C) 玻璃电极易受溶液中存在的氧化剂、还原剂的干扰
- (D) 玻璃电极是离子选择性电极的一种

30. 用松弛方法测定速率常数, 必须测定体系的:

- (A) 半衰期 $t_{1/2}$
- (B) 松弛时间 τ
- (C) 平衡常数 K
- (D) τ 和 K

三. 计算题和简答题 (共75分)

1. (6分) 已知空气的焦-汤系数为

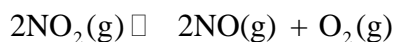
$$\mu_J(\text{K kPa})^{-1} = 1.95 \times 10^{-3} + \frac{1.31}{T/\text{K}} - \frac{0.0311 \text{p/kPa}}{(T/\text{K})^2}$$

计算 200°C 时空气从 1013250 Pa 经节流膨胀至 101325 Pa 后温度会发生何种变化?

- 2. (7分) 298 K, 0.5 g 正庚烷液体恒容完全燃烧, 可以使热容为 8175.5 $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ 的量热计升温 2.94 K, 求 1 mol 正庚烷在 25°C 时完全燃烧的焓变。
- 3. (5分) 请通过双原子分子的转动配分函数, 说明配分函数一定无量纲。
- 4. (7分) 在 101.325 kPa 时, 使水蒸气通入固态碘和水的混合物, 进行水汽蒸馏。蒸馏进行的温度为 371.6 K。使馏出的蒸汽凝结, 并分析馏出物的组成, 已知每 100 g 水中含 81.9 g 碘。试计算 371.6 K 时固态碘的蒸汽压。(已知碘的原子量为 127, 假设碘与水完全不互溶。)
- 5. (7分) 水蒸气迅速冷却至 25°C 时会发生过饱和现象。已知 25°C 时水的表面张力为 $0.0715 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 当过饱和蒸汽压为水的平衡蒸汽压的 4 倍时, 试求:
 - (1) 最初形成的水滴半径为多少?
 - (2) 这种大小的水滴中含有多少个水分子?
- 6. (10分) 已知甲苯、苯在 90°C 下纯液体的饱和蒸汽压分别为 54.22 kPa 和 136.12 kPa, 两者可形成理想液态混合物。取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中, 始态为一定压力下 90°C 的液态混合物, 在恒温 90°C 下逐渐降低压力, 问:
 - (1) 压力降到多少时, 开始产生气相, 此气相的组成如何?

(2) 压力降到多少时，液相开始消失，最后一滴的液相组成如何？

7. (10分) 在 457 K，总压为 $1 p^0$ 下， NO_2 有 5% 按下式分解：



求此反应的 K_p^0 ？

8. (12分) 已知反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 在一定温度范围内其速率常数与温度的关系为

$$\lg k = -4000/T + 7.0 \quad (k \text{ 的单位为 } \text{min}^{-1}; T \text{ 的单位为 } \text{K})$$

(1) 求该反应的活化能和指前因子；

(2) 若控制反应时间在 30 s 时反应 50%，反应应该控制在多少度？

9. (11分) 在 25°C 、 1atm 时，用铂电极电解 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液。(已知 25°C 时：电解液电阻为 100Ω ； $\varphi_{(\text{O}_2/\text{H}^+, \text{H}_2\text{O})}^0 = 1.229 \text{ V}$)

(1) 计算理论分解电压；

(2) 若两电极面积均为 1 cm^2 。氢气、氧气的超电势 η 与电流密度 J 的关系为

$$\eta_{|\text{H}_2(\text{g})|/\text{V}} = 0.472 + 0.118 \lg(J/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$$

$$\eta_{|\text{O}_2(\text{g})|/\text{V}} = 1.062 + 0.118 \lg(J/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$$

当通过电流为 1 mA 时，外加电压为多少？