

中国科学院研究生院
2007 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 $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

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、气体的压力是在单位时间内撞击在单位表面上的分子所发生的动量的变化。
- 2、公式 $PV^\gamma = \text{常数}$ ，适用于理想气体的绝热可逆变化。
- 3、一定量的某实际气体，向真空中绝热膨胀以后，系统的 P 和 V 的乘积变小，温度降低，则此过程的 $\Delta U < 0$ ， $\Delta S > 0$ 。
- 4、将低沸点的 A 和高沸点的 B 两种纯液体组成液态完全互溶的气液平衡体系。在一定温度下，将液体 B 加入体系中时，测得体系的压力增大，说明此系统具有最大正偏差。
- 5、水的三相点就是水的冰点。
- 6、溶剂服从拉乌尔定律、溶质服从亨利定律的溶液，称为理想稀溶液。
- 7、当反应 $A(s) \rightarrow B(s) + D(g)$ 达到化学平衡时，系统的自由度 $f = 3$ 。
- 8、在合成氨反应中，惰性气体的存在不影响平衡常数，但影响平衡组成。
- 9、能量零点选择不同，则内能的值也不同。
- 10、无论是定位系统或非定位系统，最概然分布的公式是一样的。
- 11、对任一种有液接的浓差电池，加盐桥比不加盐桥的电动势大。

12、反应 $A + B = 2C + 2D$ 不可能是基元反应。

13、在同一温度下的同一基元反应，随着不同浓度单位， k （速率常数）有不同数值，从

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT}\right) \text{ 看，主要是因 } \Delta_r S_m^\theta \text{ 所取的标准态不同所引起的。}$$

14、亲液胶体的丁达尔效应比憎液胶体的强。

15、小晶粒的熔点比大块的固体的熔点略高而溶解度却比大晶粒小。

二、选择题（60分）（1-24题为单选题，每小题2分，共48分；25-28题为多选题，每小题3分，共12分）

1、对于孤立体系中发生的实际过程，下列关系中不正确的是：

(A) $W = 0$; (B) $Q = 0$; (C) $\Delta U = 0$; (D) $\Delta H = 0$ 。

2、理想气体的物质的量为 n ，从始态 $A(P_1, V_1, T_1)$ 变化到终态 $B(P_2, V_2, T_2)$ 。其熵变的计算公式可用：

(A) $\Delta S = nR \ln(P_2/P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$; (B) $\Delta S = nR \ln(P_1/P_2) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$;
(C) $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$; (D) $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$ 。

3、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。

4、为马拉松运动员沿途准备的饮料应该是哪一种？

- (A) 高脂肪、高蛋白、高能量饮料； (B) 20% 葡萄糖水；
(C) 含适量维生素的等渗饮料； (D) 含兴奋剂的饮料。

5、设温度 T 时，纯液体 A 的饱和蒸气压为 P_A^* ，化学势为 μ_A^* ，在标准压下的凝固点为 T_f^* ，当 A 中溶有少量的与 A 不形成固溶体的溶质而成为稀溶液时，上述三个物理量分别为 P_A ， μ_A 和 T_f ，它们与 P_A^* ， μ_A^* 和 T_f^* 之间关系为：

- (A) $P_A^* < P_A$ ， $\mu_A^* < \mu_A$ ， $T_f^* < T_f$ ； (B) $P_A^* > P_A$ ， $\mu_A^* > \mu_A$ ， $T_f^* > T_f$ ；
(C) $P_A^* > P_A$ ， $\mu_A^* < \mu_A$ ， $T_f^* < T_f$ ； (D) $P_A^* > P_A$ ， $\mu_A^* < \mu_A$ ， $T_f^* > T_f$ 。

6、反应 $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ ，在 973 K 时 $K_p = 0.71$ ，如各物质的分压均为 100 kPa，则反应的 $\Delta_r G_m$ ：

- (A) $\Delta_r G_m < 0$ ； (B) $\Delta_r G_m > 0$ ；
(C) $\Delta_r G_m = 0$ ； (D) $\Delta_r G_m < \Delta_r G_m^\theta$ 。

7、放热反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达平衡后,若分别采取: ①增加压力; ②减少 NO_2 的分压; ③增加 O_2 的分压; ④升高温度; ⑤加入催化剂;
能使平衡向产物方向移动的是:

- (A) ①、②、③ (B) ②、③、④
(C) ③、④、⑤ (D) ①、②、⑤

8、一定温度下, 液体 A 的蒸汽压为 13000Pa, 液体 B 的蒸汽压为 6500Pa。假设 A 和 B 构成理想液体混合物, 当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 其在气相中的摩尔分数为:

- (A) 1/3; (B) 1/2; (C) 2/3; (D) 3/4。

9、相图与相律之间关系是:

- (A) 相图由相律推导得出;
(B) 相图由实验结果绘制得出, 相图不能违背相律;
(C) 相图由实验结果绘制得出, 与相律无关;
(D) 相图决定相律。

10、“分布”是统计热力学中的一个重要基本概念。下面关于"分布"的理解, 正确的是:

- (A) 一种分布就是一种微观状态,而且只是一种微观状态;
(B) 分布是用各能级上的分子数组成的一组数字 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 来表示的;
(C) 各能级上布居的分子数所组成的一组数字 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 其中每一数字 n_i 表示一种分布;
(D) 各种分布具有相同的热力学几率。

11、某体系有 N_A 个粒子, 由状态 I 变到状态 II 时, 其微观状态数增加到原来的 2^{N_A} 倍, 则过程后体系的熵变 ΔS 为:

- (A) $5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; (B) $-5.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;
(C) $34.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; (D) $-34.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

12、某反应的速率常数与各基元反应的速率常数的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$, 则该反应的表

观活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系为:

- (A) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_4$ (B) $E_a = E_2 + \frac{E_1 - E_4}{2}$
(C) $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$ (D) $E_a = E_2 + E_1 - E_4$

13、在化学反应动力学中, 反应级数是个宏观的概念, 其值 _____。

- (A) 只能是正整数;
(B) 可正、可负、可为零, 可以是整数, 也可以是分数;
(C) 只能是 0, 1, 2, 3, ……;
(D) 无法确定。

- 14、简单碰撞理论中，碰撞截面是：
 (A) 碰撞分子 A 的横截面积； (B) 碰撞分子 B 的横截面积；
 (C) 碰撞分子 A 和 B 的横截面积之和； (D) 以碰撞直径 σ_{AB} 为半径的圆面积。
- 15、一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B，静置足够长时间后发现：
 (A) A 杯水减少，B 杯水满后不再变化； (B) A 杯变成空杯，B 杯水满后溢出；
 (C) B 杯水减少，A 杯水满后不再变化； (D) B 杯水减少至空杯，A 杯水满后溢出。
- 16、韦斯顿电桥是测量哪种电性质的？
 (A) 电容； (B) 迁移数； (C) 电阻； (D) 电位。
- 17、在迁移数测定管中，装入一定浓度的 HCl 溶液，插入两个铂片进行电解，一定时间后，测得串联电路上的库仑计银片质量增加 2.179 克，阴极区电解前含 Cl^- 0.2654 克，电解后含 0.1362 克。并知银和氯的相对分子质量分别为 107.87 和 35.5，则 H^+ 的迁移数为：
 (A) 0.1802； (B) 0.3701； (C) 0.8198； (D) 0.1899。
- 18、丹聂尔电池(铜—锌电池)在放电和充电时锌电极分别称为：
 (A) 负极和阴极； (B) 正极和阳极；
 (C) 阳极和负极； (D) 阴极和正极。
- 19、下列关于电解池的两个电极特征的说明中不正确的是：
 (A) 在阳极，其电位较高，进行氧化反应； (B) 电子密度较低的电极，称为阳极；
 (C) 电子密度较高的电极，进行氧化反应； (D) 在阴极进行还原反应。
- 20、已知 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403\text{V}$ ， H_2 在 Zn 上的 $\eta = 0.70\text{V}$ ， H_2 在 Cd 上的 $\eta = 0.48\text{V}$ 。若在 25°C 下，以 Cd 为电极，电解 CdCl_2 ($0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)， ZnSO_4 ($1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)， $\text{pH}=3$ 的混合溶液，在阴极上发生反应的离子的先后次序为：
 (A) Cd^{2+} ， H^+ ， Zn^{2+} ； (B) H^+ ， Cd^{2+} ， Zn^{2+} ；
 (C) Zn^{2+} ， H^+ ， Cd^{2+} ； (D) H^+ ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} 。
- 21、根据 25°C 时下列反应的标准电极电势：
 (1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ ， $\varphi_1^\ominus = -0.439\text{V}$
 (2) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ， $\varphi_2^\ominus = 0.770\text{V}$
 可得 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ 所对应的标准电极电势 $\varphi_3^\ominus =$
 (A) 0.331； (B) -0.036； (C) 0.036； (D) -0.331。
- 22、用半透膜把胶体与其它溶质分离的过程称为什么？
 (A) 电泳； (B) 渗析； (C) 胶溶； (D) 絮凝。
- 23、胶体分散体系和其它分散体系的主要区别在于：
 (A) 分散相在普通显微镜下观察不到； (B) 颗粒不能通过半透膜；

- (C) 扩散速度慢; (D) 胶体粒子大小介于 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 。
- 24、胶体系统的电泳现象表明
 (A) 分散介质不带电; (B) 胶体粒子带有大量的电荷;
 (C) 胶团带电; (D) 胶体粒子处于等电状态。
- 25、下列哪些关系式对 1 mol 任何物质都成立:
 (A) $(\partial H / \partial V)_T = 0$ (B) $(\partial U / \partial T)_V = C_V$; (C) $(\partial T / \partial P)_H = 0$;
 (D) $(\partial H / \partial P)_S = V$ (E) $(\partial U / \partial V)_S = P$
- 26、对于 $K^\theta = 1$ 的反应, 下列说法正确的是:
 (A) 该反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 与 $\Delta_r G_m$ 相等; (B) 该反应的 $\Delta_r G_m^\theta = 0$;
 (C) 该反应在标准态进行时, 处于平衡状态; (D) 该反应各物质的活度都相同;
 (E) 该反应各物质的活度系数都是 1。
- 27、下列说法正确的是:
 (A) 若反应 $aA + bB \rightarrow gG + hH$ 是基元反应, 速率方程为 $r = k_A c_A^a c_B^b = k_B c_A^a c_B^b$;
 (B) 用反应进度 ξ 对时间变化率表示速度方程, k 与所选的反应物种类无关;
 (C) 所有的二级反应都是双分子反应;
 (D) 零级反应速度常数 k_C 的单位: $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
 (E) 用不同反应组分表示的反应速率方程, 其速率常数大小不同。
- 28、对电解质 B 而言, 下列各关系式中不能成立的是:
 (A) $a_{\pm} = (a_B)^{1/\nu}$; (B) $a_{\pm} = a_B$; (C) $a_{\pm} = (a_+^{\nu+} a_-^{\nu-})^{1/\nu}$;
 (D) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} / m^\theta$; (E) $a_{\pm} = a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}$ (式中 $\nu = \nu^+ + \nu^-$)

三、计算和简答 (共75分)

- 1、(5分) 什么是离子氛, 它如何影响离子活度和离子电导。
- 2、(6分) 291 K 时, 测得 CaF_2 的饱和水溶液的电导率为 $38.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的电导率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假定 CaF_2 完全解离, 求 CaF_2 的溶度积。
 已知,
 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 0.01089 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{NaF}) = 0.00902 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right) = 0.01167 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- 3、(6分) H_2S 和 CO_2 组成的气体混合物中, H_2S 的摩尔分数为 0.513。将 1750 cm^3 (在 21°C , 101.325 kPa 下测得的) 混合气体通入 350°C 的管式炉, 然后迅速冷却。使流出来的气体通过盛有无水氯化钙的管子, 结果管子的质量增加了 34.7 mg 。试求 350°C 时反应
 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 的标准平衡常数。设气体服从理想气体状态方程。

- 4、(6 分) 氧化铝瓷件上需要涂银, 当加热至 1273 K 时, 试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件表面? 已知该温度下固体 Al_2O_3 的表面张力 $\gamma_{s-g} = 1.0 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 液态银表面张力 $\gamma_{l-g} = 0.88 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 液态银与固体 Al_2O_3 的界面张力 $\gamma_{s-l} = 1.77 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。
- 5、(6 分) 用毛细上升法测定某液体的表面张力。此液体的密度为 $0.790 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在半径为 0.235 mm 的玻璃毛细管中上升的高度为 $2.56 \times 10^{-2} \text{ m}$ 。设此液体能很好地润湿玻璃, 试求此液体的表面张力。
- 6、(10 分) 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ atm}) | \text{KOH}(0.1 \text{ M}) | \text{HgO}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$
在 25°C 时的电动势是 0.926 V 。试回答下列问题:
(1) 写出电极反应和电池反应;
(2) 从热力学角度看, 在 25°C 及 1 atm 下, 汞能否被空气中的水蒸气转化为氧化汞和氢气? 设空气中水蒸气和氢气的摩尔百分数分别为 1.1% 和 0.01% 。已知 25°C 及 1 atm 下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta G_{298}^\circ = 8598 \text{ J}$ 。
- 7、(13 分) 400°C 时, 反应 $\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2$, 经实验证明可以进行完全, 并且为二级反应 (产物 NO 和 O_2 对反应速率无影响)。以二氧化氮消耗表示的反应速率常数 k 与热力学温度 T 的关系为: $\lg k = -\frac{25600}{4.575T} + 8.80$, k 的单位为 $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。
设气体服从理想气体状态方程。试回答:
(1) 若在 400°C 时, 将压力为 26.7 kPa 的二氧化氮通入反应器, 使之发生上述反应。试计算反应器中的压力达到 32.0 kPa 所需时间。
(2) 试求出此反应的表现活化能 E_a 及指前因子 A 。
- 8、(10 分) 组分 A 的正常熔点为 6°C , B 为 65°C 。两种纯固态物不互溶。低共熔点 E 为 -1°C , 低共熔物中含 B 为 0.2 (摩尔分数)。A 和 B 可以形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解。
(1) 据以上数据画出 A-B 双组分 T-x 相图;
(2) 标出各相区组成;
(3) 在二组分体系的低共熔点 E, 自由度数为几? 在低共熔点 E 所处的水平线上 (恒温线) 能否用杠杆规则?
(4) 说明含 B 摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液在冷却过程中的相变情况。
- 9、(13 分) 将 $298.2 \text{ K}, p^\circ$ 的氧气绝热可逆压缩到 $6 \times p^\circ$ 。试求该变化的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S_{\text{体}}, \Delta F, \Delta G$ 。已知 $S_m^\circ(\text{O}_2, 298.2 \text{ K}) = 205.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$