

中国科学技术大学

2012 年硕士学位研究生入学考试试题

(物理化学)

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

(需使用计算器)

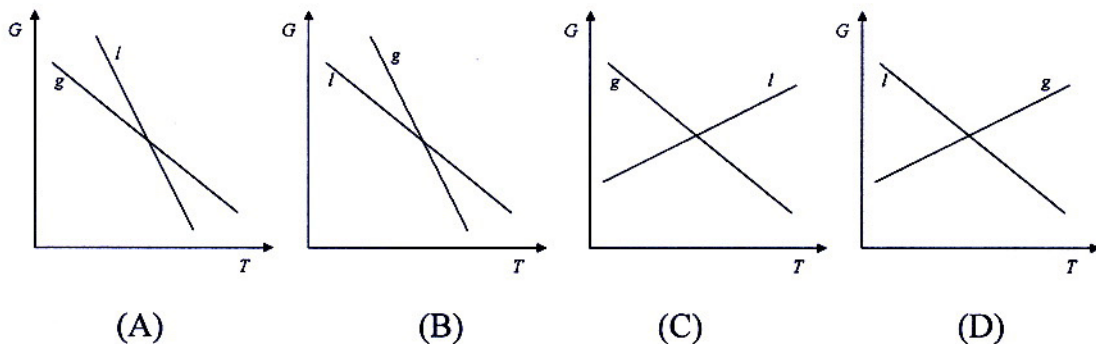
一、选择题 (每题 3 分, 共 66 分)

1. 下列关于系统和环境的界面的叙述中正确的是:
- (A) 界面是系统与环境的边界, 是由物质构成且固定存在不可移动;
 - (B) 界面是人为设想而存在的系统与环境的边界, 是非物质的, 只具有几何性质;
 - (C) 界面由物质构成, 只具有物理性质而无化学性质;
 - (D) 界面由物质构成, 具有物理及化学性质。

2. 在下列何种条件下, 封闭系统的 ΔH 可以用来量度系统的非膨胀功:

- (A) 绝热恒压;
- (B) 等温可逆;
- (C) 绝热可逆;
- (D) 等压可逆。

3. 对于一个只做膨胀功的简单封闭系统, 在恒压时, 某种纯物质液态(*l*)和气态(*g*)的 Gibbs 自由能 G 随温度 T 变化的示意图中, 下列那一个是正确的:



4. 温度一定时, 过量 B 溶解于 A 中形成饱和溶液。若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度如何变化?
- (A) 增加;
 - (B) 减小;
 - (C) 不变;
 - (D) 不一定。

5. 下列关于热和功及其转换的说法中, 错误的是:

- (A) 任何等温循环都不能把热转化为功;
- (B) 不可逆等温循环一定消耗功;
- (C) 等温可逆循环既不能把热转化为功, 也不能把功转化为热;

(D) 不可能从单一热源取出热使之完全变为功。

6. 理想气体封闭系统从同一始态出发, 分别经过等温可逆、绝热可逆和绝热不可逆过程膨胀至相同的终态压力时, 下列说法正确的是:

(A) 绝热可逆过程的终态体积最小;
(B) 绝热不可逆过程的终态温度最小;
(C) 等温可逆过程的功的绝对值最小;
(D) 绝热可逆过程的功的绝对值最小。

7. 在温度 T , 压力 p 一定时, 理想气体反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 K_c / K_x 比值为:

(A) RT ; (B) $\frac{1}{RT}$; (C) $\frac{RT}{p}$; (D) $\frac{p}{RT}$

8. 关于非理想二组分液态混合物体系中的恒沸混合物, 下列说法正确的是:

(A) 平衡时气相和液相的组成相同;
(B) 恒沸点不随外压的改变而变化;
(C) 与化合物一样具有确定的组成;
(D) 压力一定时共沸点的自由度为 1。

9. 若 A 和 B 可以形成四种稳定化合物: AB , AB_2 , AB_3 和 AB_4 , 所有这些化合物都有相合熔点。则此系统的温度-组成相图中低共熔点最多有几个?

(A) 3; (B) 4; (C) 5; (D) 6

10. Bose-Einstein 统计的最概然分布公式是:

(A) $N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} - 1}$; (B) $N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}}$;
(C) $N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} + 1}$; (D) $N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \pm 1}$

11. Ostwald 稀释定律表示为: $K_c^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \left(\frac{c}{c^\ominus} \right)$, 它适用于:

(A) 非电解质溶液; (B) 强电解质溶液;
(C) 解离度很小的弱电解质; (D) 无限稀释的电解质溶液。

12. 电导测定应用广泛, 但下列问题中哪个是不能用电导测定来解决的?

(A) 求难溶盐的溶解度; (B) 求弱电解质的解离度;
(C) 求平均活度系数; (D) 测电解质溶液的浓度。

13. 298 K 时, 将两根银棒分别插入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中, 用盐桥构成电池, 设活度系数均为 1, 这时电动势为:

- (A) 0.81 V; (B) 0.026 V;
(C) 0.059 V; (D) 0.006 V。

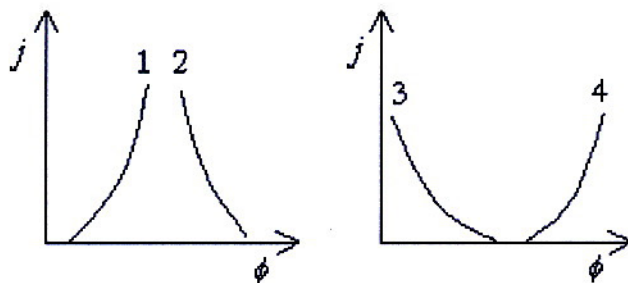
14. 通电子含有相同浓度的 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的电解质溶液, 已知

$$\phi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}, \quad \phi^{\ominus}(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2.866 \text{ V}$$

$$\phi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}, \quad \phi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$

当不考虑超电势时, 在电极上金属析出的次序是:

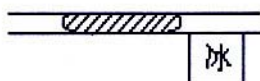
- (A) $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$; (B) $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$;
(C) $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$; (D) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$ 。
15. 下列示意图描述了原电池和电解池中电极的极化规律, 其中表示原电池阳极的是:



- (A) 曲线 1; (B) 曲线 2;
(C) 曲线 3; (D) 曲线 4。
16. 光化学与热反应相同之处为:
(A) 反应都需要活化能; (B) 反应都向 $(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$ 方向进行;
(C) 温度系数小; (D) 反应方向有专一性。
17. 过渡态理论对活化络合物的假设中, 以下说法不正确的为:
(A) 是处在鞍点时的分子构型;
(B) 正逆反应的过渡态不一定相同;
(C) 存在着与反应物间化学平衡;
(D) 生成的过渡态不能返回反应始态。
18. 反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ (I); $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{D}$ (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。
19. 在下图的毛细管内装入普通不润湿性液体, 当将毛细管右端用冰块冷却时,

管内液体将：

- (A) 向左移动； (B) 向右移动； (C) 不移动； (D) 左右来回移动。



20. 298 K 时, 蒸气苯在石墨上的吸附, 符合 Langmuir 吸附等温式, 在 40 Pa 时, 覆盖度 $\theta = 0.05$, 当 $\theta = 1/2$ 时, 苯气体的平衡压力为:

- (A) 400 Pa; (B) 760 Pa; (C) 1 000 Pa; (D) 200 Pa 。

21. 胶体粒子的 Zeta 电势是指:

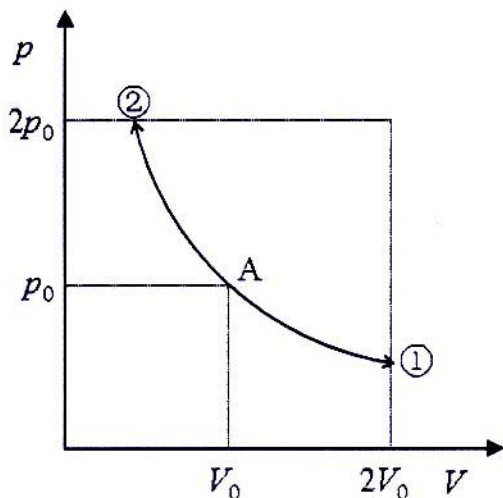
- (A) 固体表面处与本体溶液之间的电位降;
(B) 紧密层、扩散层分界处与本体溶液之间的电位降;
(C) 扩散层处与本体溶液之间的电位降;
(D) 固液之间可以相对移动处与本体溶液之间的电位降。

22. 胶体的颜色是丰富多样的, 这主要是 :

- (A) 胶体的分散性和不均匀(多相)性的反映;
(B) 胶体的分散性和聚结不稳定性的反映;
(C) 胶体的不均匀性和聚结不稳定性的反映;
(D) 胶体的分散性、不均匀性和聚结不稳定性的反映。

二、计算和证明题 (共 84 分, 共 9 题)

1. (9 分) 1mol 单原子理想气体从同一始态 A (p_0, V_0, T_0) 出发经下列不同过程膨胀至终态体积为 $2V_0$ 或者压缩至终态压力为 $2p_0$, 若经过①等温可逆膨胀和②等温可逆压缩如 p - V 状态图所示。(设 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, 且与温度无关。)



(1) 试在 p - V 状态图中绘出③绝热可逆膨胀、④绝热可逆压缩、⑤绝热不可逆

膨胀和⑥绝热不可逆压缩各变化的示意曲线。

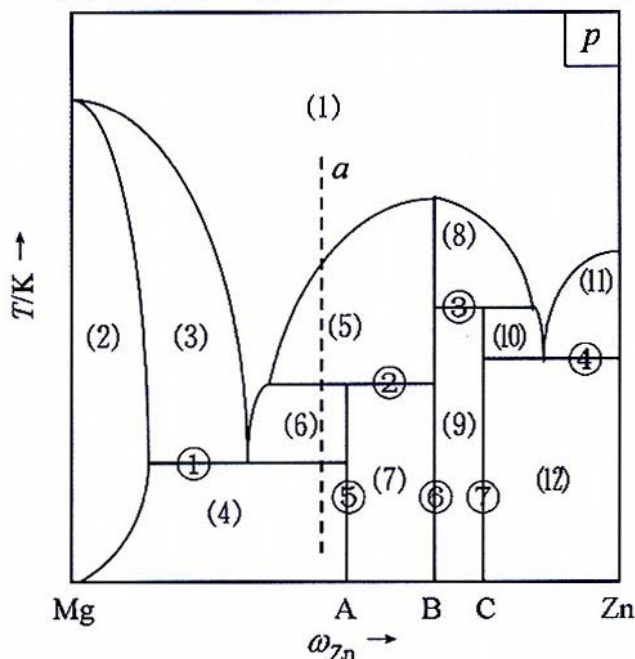
(2) 计算在等外压 $2p_0$ 时绝热不可逆压缩过程⑥的 ΔS 。

2. (8 分) 已知 Na 在汞齐 (即 Na 为溶质, Hg 为溶剂的溶液) 中的活度 a_2 符合 $\ln a_2 = \ln x_2 + 35.7x_2$, 其中 x_2 为汞齐中 Na 的摩尔分数。试求当 $x_2 = 0.04$ 时, 汞齐中汞的活度系数 γ_1 。

3. (11 分) 对 Mg-Zn 二组分体系相图, A、B、C 的组成分别为 MgZn 、 MgZn_2 、 MgZn_3 。回答下列问题:

(1) 标明(1)~(12)各区域的相态, 并指出①~⑦线上的各个相;

(2) 画出物系点 a 降温过程的步冷曲线, 标出坐标轴。



4. (9 分) 反应 $\text{A(g)} = \text{B(g)} + \text{C(g)}$ 在恒容容器中进行, 453 K 达平衡时体系总压为 p_0 。若将此气体混合物加热到 493 K, 反应重新达到平衡, 反应体系总压为 $4p_0$, B 和 C 的平衡组成各增加了一倍, 而 A 的平衡组成则减少了一半, 求该反应在此温度范围内的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。(假定在给定温度范围内 $\Delta_r H_m^\circ$ 为常数)

5. (8 分) NO 分子的电子第一激发态能级比基态能级的能量高 121.1 cm^{-1} , 两个电子能级的简并度都是 2, 更高电子能级可忽略。求算 500 K 时, NO 处在两能级上的概率以及第一激发能级的分子数 N_1 与基态能级分子数 N_0 的比值。(假设电子基态能级的能量为零, 已知 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

6. (12 分) 电池 $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$ 在 298 K 时,

$E=1.015\text{ V}$, 已知: $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.763$

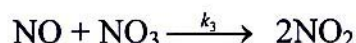
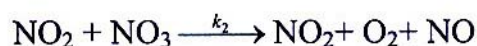
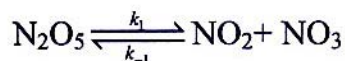
V , $\phi^\ominus(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$ 。

- (1) 写出电池反应(2个电子得失);
- (2) 求反应的平衡常数;
- (3) 求 ZnCl_2 的平均活度系数 γ_{\pm} ;
- (4) 若该反应在恒压反应釜中进行, 不作其它功, 求热效应为多少?
- (5) 若反应在可逆电池中进行, 热效应为多少?

7. (10分) 将正丁醇蒸气在 298.15 K 时慢慢加压, 当开始形成半径为 $1 \times 10^{-9}\text{ m}$ 的微小液滴时, 蒸气压力为多大?

已知: 正丁醇的正常沸点为 390 K , $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 43.822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298.15 K 时正丁醇的密度 $\rho = 806 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力 $\gamma = 0.0261 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

8. (11分) 已知 N_2O_5 的分解反应机理为:



- (1) 用稳态近似法证明它在表观上是一级反应;
- (2) 在 298 K 时, N_2O_5 分解的半衰期为 $5\text{ h } 42\text{ min}$, 求表观速率常数和分解完成 80% 所需的时间。

9. (6分) 混合等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液所得的溶胶。

- (1) 试写出胶团结构式;
- (2) 指明电泳方向;
- (3) 比较 MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 电解质对溶胶聚沉能力的大小。