

中国科学技术大学

2010 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

□ 不使用计算器

一、选择题 (每小题 2 分, 共 70 分)

1. 已知 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 $5 \times 10^4 \text{ Pa}$, 液体 B 的饱和蒸气压为 10^5 Pa , A 和 B 构成理想液体混合物, 当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 B 的物质的量分数为:

- (A) 1/1.5 (B) 1/2 (C) 1/2.5 (D) 1/3

2. 假定某原子的电子态有两个主要能级, 即基态和第一激发态, 能级差为 $1.38 \times 10^{-21} \text{ J}$, 其余能级可以忽略, 基态是二重简并的。则在 100 K 时, 第一激发态与基态上的原子数之比为:

- (A) 3 (B) 0.184 (C) 1 (D) 0.01

3. 晶体 CH_3D 中的残余熵 $S_{0,m}$ 为:

- (A) $R \ln 2$ (B) $(1/2)R \ln 2$ (C) $(1/3)R \ln 2$ (D) $R \ln 4$

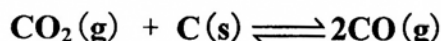
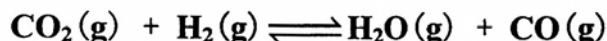
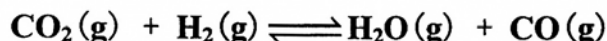
4. 水与苯胺的最高临界溶点温度为 T_0 在某工艺中需用水萃取苯胺中的某物质时, 操作的最佳温度应该是:

- (A) $T > T_0$ (B) $T < T_0$ (C) $T = T_0$ (D) 视具体情况而定

5. 下述体系中的组分 B, 选择假想标准态的是

- (A) 混合理想气体中的组分 B (B) 混合非理想气体中的组分 B
(C) 理想溶液中的组分 B (D) 稀溶液中的溶剂

6. 某体系存在 C(s) , $\text{H}_2\text{O(g)}$, CO(g) , $\text{CO}_2\text{(g)}$, $\text{H}_2\text{(g)}$ 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该体系的独立组分数 C 为:

- (A) $C=3$ (B) $C=2$ (C) $C=1$ (D) $C=4$

7. 某气体服从状态方程 $pV(1-\beta p) = nRT$, β 为与气体性质和温度有关的常数。根据相图和相律可知, 该气体在气相区、气液共存区、临界点时的自由度分别为:

- (A) 3, 2, 1 (B) 3, 1, 0 (C) 2, 1, 0 (D) 2, 1, 1

8. 理想气体在绝热条件下, 经恒外压压缩至稳定, 此变化中的体系熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为:

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$
(C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

9. 下列表达式中不正确的是:

- (A) $(\partial U / \partial V)_S = -p$ (适用于任何物质)
(B) $dS = C_p d \ln(T/K) - nR d \ln(p/p^\ominus)$ (适用于任何物质)
(C) $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (适用于任何物质)
(D) $(\partial U / \partial p)_T = 0$ (适用于理想气体)

10. 对物质的量为 n 的理想气体, $(\partial T / \partial p)_S$ 应等于:

- (A) V/R (B) V/nR (C) V/C_V (D) V/C_p

11. 纯液体苯在其正常沸点等温汽化, 则:

- (A) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus = \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus = \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus > 0$
(B) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus < \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus < \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus > 0$
(C) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus > \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus > \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus < 0$
(D) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus < \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \Delta_{\text{vap}} F^\ominus < \Delta_{\text{vap}} G^\ominus, \Delta_{\text{vap}} S^\ominus < 0$

12. 某气体状态方程为 $p = f(V)T$, $f(V)$ 仅表示体积的函数, 恒温下该气体的熵随体积 V 的增加而:

- (A) 增加 (B) 下降 (C) 不变 (D) 难以确定

13. 单原子分子理想气体的 $C_{V,m} = (3/2)R$, 温度由 T_1 变到 T_2 时, 等压过程体系的熵变 ΔS_p 与等容过程熵变 ΔS_V 之比是:

- (A) 1:1 (B) 2:1 (C) 3:5 (D) 5:3

14. 等温等压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加, 则 B 的偏摩尔体积将:

- (A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不一定

15. 恒压下, 无非体积功时, 反应 $A \rightarrow B$ 温度越高放热越多, 则 A 与 B 相比, A 的:

- (A) $(\partial S/\partial T)_p$ 较大 (B) $(\partial H/\partial T)_p$ 较小
(C) $\Delta_r H_m^\ominus$ 较小 (D) $\Delta_r G_m^\ominus$ 较大

16. 某只含一种反应物 A 的反应, 其速率常数 k 的量纲是 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 其半衰期的表达式是:

- (A) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (B) $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$
(C) $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (D) $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

17. 反应 $A + B \rightarrow P$ 符合 Arrhenius 公式, 当使用催化剂时, 其活化能降低了 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在室温 (298K) 下进行反应时, 催化剂使其反应速率常数约提高了几倍:

- (A) 2×10^5 (B) 10^{14} (C) 5000 (D) 9×10^{12}

18. 研究快速可逆反应动力学的最有效、最常用的一种方法是:

- (A) 弛豫法 (B) 交叉分子束法
(C) 闪光光解法 (D) 半衰期法

19. 对于基元反应 $I \cdot + H_2 \rightarrow HI + H \cdot$, 已知键能 $D_{HI} = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D_{HH} = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应正方向的活化能大约是:

- (A) $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $162 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

20. 下面哪个不是过渡态理论的假设要点:

- (A) 不返回假设 (B) 热平衡分布假设
(C) 核运动绝热假设 (D) 有效碰撞假设

21. $A \rightarrow P_1$ 与 $B \rightarrow P_2$ 两个反应的活化焓相等, 但活化熵相差 $30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么室温(298K)下其反应速率常数相差几倍:

- (A) 37 倍 (B) 10 倍 (C) 90 倍 (D) 300 倍

22. 铅蓄电池负极反应的交换电流密度, 比正极反应的交换电流密度约小两个数量级, 这表明:

- (A) 负极反应的恢复平衡的速率小, 容易出现极化
(B) 正极反应的恢复平衡的速率大, 容易出现极化
(C) 负极反应的恢复平衡的速率大, 容易出现极化
(D) 正极反应的恢复平衡的速率小, 容易出现极化

23. 对平行反应, 催化剂不能改变反应体系的:

- (A) 热力学平衡状态 (B) 活化能 (C) 反应机理 (D) 活化熵

24. BET 吸附等温式的表达式是:

(A) $\theta = k \cdot p^{1/n}$

(B) $\theta = \frac{RT}{a} \ln(A_0 \cdot p)$

(C) $\theta = \frac{a \cdot p}{1 + a \cdot p}$

(D) $V = V_m \frac{C \cdot p}{(p_s - p)[1 + (c - 1)p/p_s]}$

25. 对反应 $A^{3+} + B^{2-} \rightleftharpoons \{A \cdots B\}^+ \rightarrow P$, 当向体系中加入惰性支持电解质时, 其反应速率常数将:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 很难确定

26. 当电解池的两极流过一定电流时, 阴极和阳极的电势 (用 φ_c 和 φ_a 表示) 将比平衡时的电极电势

- (A) 二者均更正 (B) 二者均更负
(C) φ_c 更负, φ_a 更正 (D) φ_c 更正, φ_a 更负

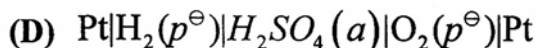
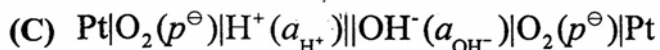
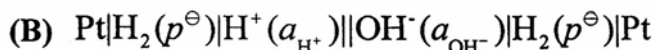
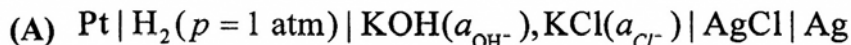
27. 一定浓度下, 某强电解质溶液的摩尔电导率是 $0.12 \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, 当向该溶液加入 $2 m^3$ 的水时, 其摩尔电导率将

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 很难确定

28. 通过电沉积的方式对溶液中金属离子 A^{2+} 和 B^{2+} 进行分离, 若要使 $[A^{2+}] \leq 10^{-7} \cdot [B^{2+}]$, 则要求 $\varphi_{B^{2+}/B} - \varphi_{A^{2+}/A}$

- (A) $> 0.21 V$ (B) $< -0.21 V$ (C) $> 0.14 V$ (D) $< -0.14 V$

29. 下列电池中, 哪一个不能用来测量 H_2O 的离子积 K_w ?



30. 电池的电动势测定中不需要用到的装置或方法是:

- (A) 对消法 (B) Wheatstone 电桥
(C) 温度计 (D) 标准电池

31. 298K 时, 在 $\text{Pt} | \text{H}_2(p=1 \text{ atm}) | \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) || \text{CuSO}_4(a_{\text{CuSO}_4}) | \text{Cu}(s)$ 右边的溶液中加入 NH_3 , 电池电动势将:

- (A) 升高 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法确定

32. 对于动电电势 (即 ζ 电势) 的描述, 下面哪一点不正确:

- (A) ζ 电势表示胶核与溶液本体间的电势差
(B) ζ 电势的值随外加电解质的浓度增加而变小
(C) 当双电层压缩到与溶剂化层叠合时, ζ 电势为零
(D) 当 ζ 电势还没有降低到零时, 就可能观察到溶胶的聚沉现象

33. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶, 电解质聚沉能力最强的是:

- (A) MgSO_4 (B) FeCl_3 (C) NaCl (D) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

34. 为延长建筑物的寿命和降低成本, 最好不用下面那种水来搅拌用于浇注钢筋的混凝土:

- (A) 河水 (B) 超纯水 (C) 海水 (D) 去离子水

35. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?

- (A) 镀锡铁 (B) 铁片 (C) 铜片 (D) 锌片

二、计算题 (共 80 分)

1. (15 分) 5 mol, 400K, 10 dm^3 的范德华气体, 经绝热自由膨胀到 50 dm^3 。若 $C_{V,m} = 25.08 + 8.38 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $a = 1.01 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求气体终态的温度 T 和 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS 。

2. (5 分) 一天然大分子化合物在水的表面可铺展成 1 平方米含量为 2 毫克的不溶膜, 在 25°C 时此液膜使水的表面张力降低 $0.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 试计算此化合物的分子量。

3. (7 分) 请写出摩尔电导率的定义, 电解质的摩尔电导率的大小与哪些因素有关, 推导弱酸的摩尔电导率与离解常数以及电离度之间的关系式

4. (7 分) 某药物分解 40% 即失效, 若放置在 3°C 的冰箱中, 保质期为 2 年。某人购回此新药物, 因故在室温下 (25°C) 搁置了两周, 试通过计算说明此药是否失效。已知该药物分解的百分数与浓度无关。且分解的活化能为 $E_a = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. (8 分) 已知 $\varphi_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag})}^\ominus = 0.2224\text{V}$, $\varphi_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^\ominus = 0.7991\text{V}$, 请设计一个电池反应, 求解 AgCl 的溶度积 K_{sp} , 并写出电池的表达式, 两个电极反应的表达式。

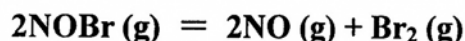
6. (8 分) 考虑下述化学反应: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 在该反应中, $A \rightarrow B$ 的反应速度与 A 的浓度成比例, $B \rightarrow C$ 的反应速度与 B 的浓度成比例, k_1 和 k_2 分别为 $A \rightarrow B$ 和 $B \rightarrow C$ 的反应速率常数, 且 $k_2 \gg k_1$ 。反应开始时仅有初始浓度为 x_0 的 A 存在, B 和 C 完全不存在。请回答下述问题:

(1) 时间 t 时 A 的浓度为 x , 请用 x_0 , k_1 , 和 t 来表示 x

(2) 反应稳定进行时, B 的浓度时间变化很小可以忽略。请用 x_0 , k_1 和 t 表达 C 的浓度 z 。

(3) 300 K 反应时, A 的浓度到达 $0.50x_0$ 时, 花了 $t_{300\text{K}}$ 分钟。 320 K 时到达 $0.5x_0$ 时, 用了 $t_{320\text{K}}$ 分钟, 请使用 $t_{300\text{K}}$, $t_{320\text{K}}$ 以及气体常数 R 来表示该反应的活化能 (E_a)。

7. (10 分) 将 1.1 g NOBr 放入 -55°C 抽真空的 1 dm^3 容器中, 加热容器至 25°C , 此时容器内均为气态物质, 测得其压力为 $3.24 \times 10^4\text{ Pa}$, 其中存在着以下的化学平衡:



若将容器内的气体视为理想气体, 求上述反应在 25°C 时的标准吉布斯自由能变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。已知原子的摩尔质量数据如下:

$$\text{N} : 14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \text{O} : 16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \text{Br} : 80\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8. (10 分) 298 K 时, 有一浓度为 x_B 的稀水溶液, 测得渗透压为 $1.38 \times 10^6\text{ Pa}$, 试求:

(1) 该溶液中物质 B 的浓度 x_B 为多少?

(2) 该溶液的沸点升高值为多少?

(3) 从大量的该溶液中取出 1 mol 水来放到纯水中, 需做功多少?

已知水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.63\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 纯水的正常沸点为 373 K 。

9. (10 分) 当 Cl_2 第一转动激发态和第一振动激发态的能量均等于 kT 时, 转动和振动对配分函数变得很重要, 分别计算此时的温度。已知 Cl_2 的核间距为 $1.988 \times 10^{-10}\text{ m}$, 摩尔质量为 $35.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Theta_v = 801.3\text{ K}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$