

中国科学院研究生院

2008 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）

以下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. 表面张力的存在是由于液体表面层分子受到一个沿液面的切线方向的力而引起的。
2. 表面活性剂超过了某一特定浓度后在溶液内部将形成胶团。
3. 泡沫的存在主要依赖于加入的表面活性剂的数量。
4. 统计熵中包括了构型熵（或残余熵），所以对于某些气体它要大于量热熵。
5. 在定温定压下，溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液，采用不同浓度表示的话，则溶液中 A 和 B 的活度不变。
6. 化学反应等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_a$ ，当选取不同标准态时，反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 将改变，且 $\Delta_r G_m$ 、 Q_a 都随之改变。
7. 在一定的温度压力下，某反应的 $\Delta_r G > 0$ ，故要寻找合适的催化剂可以使反应向正向进行。
8. $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 适用于封闭体系的恒压过程。
9. 在恒压下，理想气体的体积随温度的变化率 $(\partial V / \partial T)_p = R / p$ 。
10. 1 mol 单原子理想气体从体积 V_1 恒温自由膨胀到体积 V_2 ，则 $\Delta S = R \ln(V_2 / V_1)$ 。
11. 在密封容器中，水、水蒸气和冰三相呈平衡时，此系统的组分数为 3，自由度为 0。
12. 松弛法能测定很高的反应速率，数学处理也较简单，但因只能应用于高反应速率的测定而有一定的局限性。

13. 在简单硬球碰撞理论中, 有效碰撞的定义是互撞分子的总动能超过 E_c 。

14. 构成可逆电池的电极必须是可逆电极。

15. 以 Pt 为电极电解 Na_2SO_4 水溶液, 两极的溶液中各加几滴石蕊溶液, 在电解过程中阴极区溶液呈蓝色, 阳极区溶液呈红色。

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. 在一绝热气缸中有 $1mol$ 绝热气体, 其始态为 p_1, T_1, V_1 , 经可逆膨胀到 p_2, T_2, V_2 , 再施加恒定外压将气体压缩至 V_1 , 则整个过程的 ΔS 为:

- (A) 大于零; (B) 小于零; (C) 等于零; (D) 无法确定

2. 一封闭体系进行不可逆循环, 其热温商之和:

- (A) 大于零; (B) 小于零; (C) 等于零; (D) 其符号根据具体循环而定。

3. 关于偏摩尔量, 下面诸叙述中不正确的是:

- (A) 偏摩尔量是状态函数, 其值与物质的数量无关;
(B) 在多组分多相体系中不存在偏摩尔量;
(C) 体系的强度性质没有偏摩尔量;
(D) 偏摩尔量的值只能大于或等于零。

4. $25^\circ C$ 时, 对于由 $1mol$ 苯和 $1mol$ 甲苯组成的理想溶液, 下列各式中不正确的是:

- (A) $\Delta H_{mix} = 0$; (B) $\Delta S_{mix} = 11.53 J \cdot K^{-1}$; (C) $\Delta G_{mix} = 0$; (D) $\Delta G_{mix} = -3437.6 J$

5. 乙醇比水易挥发, 如将少量乙醇溶于水中形成稀溶液, 下列说法中正确的是:

- (A) 溶液的饱和蒸气压必低于同温度下纯水的饱和蒸气压;
(B) 溶液的沸点高于相同压力下纯水的沸点;
(C) 溶液的沸点必定低于相同压力下纯水的沸点;
(D) 溶液的沸点等于相同压力下纯水的沸点。

6. 对于化学反应 K^θ 与 T 的关系中, 正确的是:

- (A) 若 $\Delta_r H_m^\theta > 0$, T 增加, K^θ 增加; (B) 若 $\Delta_r H_m^\theta < 0$, T 增加, K^θ 增加;
(C) 若 $\Delta_r H_m^\theta > 0$, T 变而 K^θ 不变; (D) 若 $\Delta_r H_m^\theta < 0$, T 变而 K^θ 不变。

7. 石灰窑中烧石灰的反应为 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, 在 $101.3 kPa$ 下使反应能在一

定速率下进行，试估计所需的最低温度。已知反应在 298K 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 分别为 $177.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $160.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(A)835K; (B)1107K; (C)1200K; (D)1080K。

8. 用水蒸气蒸馏溴苯的沸点为 95°C ，已知此时水的蒸气压为 635 mmHg ，溴苯的蒸气压为 125 mmHg ，溴苯的分子量为 157，则每蒸出 1 kg 溴苯需消耗水蒸气的量(kg)为：

(A)0.582; (B)1.06; (C)1.60; (D)1.87。

9. 已知 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 可组成的水合物有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，问在 101.3 kPa 下与 Na_2CO_3 水溶液及冰平衡共存的含水盐最多有

(A)一种; (B)两种; (C)三种; (D)不能生成。

10. 在一个平衡的孤立体系中，微观状态数最多的分布出现的几率最大，是建筑在：

(A)等几率假设上; (B)粒子在能级 ε_i 上的存在有无限限制;
(C)粒子之间没有相互作用; (D)粒子是彼此可以区别的。

11. CO 和 N_2 的质量、转动特征温度的数值基本相同，若电子均处于基本非简并的最低能级，且设振动对熵的贡献可忽略，则：

(A) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$; (B) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$; (C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$; (D)不能确定。

12. 反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的速率方程为 $-\text{d}[\text{O}_3]/\text{dt} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$ ，或者 $\text{d}[\text{O}_2]/\text{dt} = k'[\text{O}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^{-1}$ ，则速率常数 k 和 k' 的关系是：

(A) $2k = 3k'$; (B) $k = k'$; (C) $3k = 2k'$; (D) $-k/2 = k'/3$ 。

13. 测得一反应在不同温度下的速率常数 k ，以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图得直线，直线的斜率 = -2680，截距 = 10.62，该反应的活化能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)：

(A) $E_a = 51314$; (B) $E_a = 22282$; (C) $E_a = 6172$; (D) $E_a = 9675$ 。

14. 对于物理吸附(I)和化学吸附(II)，下列说法错误的是：

(A) (I)是分子间力而(II)是化学键力起作用;
(B) (I)有选择性而(II)无;
(C) (I)吸附速度快而(II)慢;
(D) (I)一般为单分子层与多分子层而(II)一般为单分子层。

15. 催化剂的选择性与工业上常用的转化率和单程产率有如下关系：

(A)产率 = 选择性/转化率; (B)转化率/产率 = 选择性;
(C)产率/转化率 = 选择性; (D)转化率 = 产率 \times 选择性。

16. 298K, 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液分别放入两个不同的电导池中, 测量其电导与电导率, 下列判断正确的是:

- (A) 两个电导池测量出电导相等; (B) 两个电导池测量出电导不相等;
(C) 两个电导池测量出电导率不相等; (D) 两个电导池测量出电导、电导率都相等。

17. 在浓度不大的范围内, 摩尔电导率随浓度的变化规律为:

- (A) 与浓度呈反比关系, 随浓度增大而减小;
(B) 与浓度无关, 不受浓度的影响;
(C) 与浓度的 $c^{1/2}$ 呈线性关系而增大;

(D) 与浓度的 $c^{1/2}$ 呈线性关系而减小。

18. 常用作标准电池的是:

- (A) 丹聂尔 (Daniell) 电池; (B) 惠斯顿 (Weston) 电池;
(C) 伽伐尼 (Galvani) 电池; (D) 伏打 (Vata) 电池。

19. 常用三种甘汞电极, 即(1)饱和甘汞电极, (2)摩尔甘汞电极, (3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘汞电极。电极反应式为 $\text{HgCl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, 25°C 时三者的标准电极电位 φ^θ 的关系为:

- (A) $\varphi_1^\theta > \varphi_2^\theta > \varphi_3^\theta$; (B) $\varphi_2^\theta > \varphi_1^\theta > \varphi_3^\theta$; (C) $\varphi_3^\theta > \varphi_2^\theta > \varphi_1^\theta$; (D) $\varphi_1^\theta = \varphi_2^\theta = \varphi_3^\theta$ 。

20. 关于液接电势 E_j , 下列说法正确的是:

(A) 只有种类不同的电解质溶液接界时才有 E_j 存在;

(B) 无论电池中有无电流通过, 只要有液体接界存在, E_j 总是存在;

(C) 只有无电流通过电池时才有 E_j 存在; (D) 只有电流通过时才有 E_j 存在;

21. 用对消法测定由电极 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgNO}_3(\text{aq})$ 与电极 $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq})$ 组成的电池的电动势, 下列哪一项是不能采用的?

- (A) 标准电池; (B) 电位计; (C) 直流检流计; (D) 饱和 KCl 盐桥。

22. 下列不属于大分子溶液性质的是:

- (A) 热力学性质稳定; (B) 粘度大;
(C) 溶液不能透过半透膜; (D) 在重力场中可建立沉降平衡。

23. 下列说法中正确的是:

- (A) 溶液中胶粒的布朗运动就是本身热运动的反映;

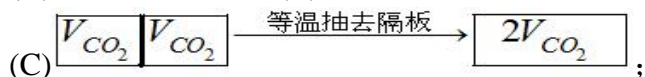
- (B)要观察到真实胶粒的形状和大小,不能使用普通显微镜,要借助超显微镜;
 (C)溶胶在等电点时,其热力学电势和电动电势均为零;
 (D)在外加电解质的作用下,溶胶胶团的双电层被压缩到与溶剂化层重合时, ζ 电势为零;

24. 在分析化学上,有两种利用光学性质测定胶体溶液浓度的仪器,一是比色计,另一为比浊计,分别观察的是胶体溶液的:

- (A)透射光,折射光; (B)散射光,透射光; (C)透射光,散射光; (D)透射光,反射光。

25. 在氧气(理想气体)的如下过程中,属于等熵过程的是:

- (A)绝热恒容过程; (B)等温可逆膨胀过程;



- (D)绝热可逆膨胀; (E)绝热恒外压膨胀。

26. 不互溶液体 A 与 B 各取 0.5 dm^3 和 0.4 dm^3 , 等温等压下溶质 D 在其间分配达平衡时

A 中溶解 D 0.04 dm^3 、B 中溶解 D 0.01 dm^3 。则分配常数 K_c 的可能值为:

- (A)3.20; (B)2.50; (C)0.400; (D)0.313; (E)0.0400。

27. 欲加速连串反应的进行,应:

- (A)加大具有最大速率常数一步的速率;
 (B)加大具有最小速率常数一步的速率;
 (C)降低具有最高活化能一步的活化能;
 (D)降低具有最低活化能一步的活化能;
 (E)降低具有最大速率常数一步的速率。

28. 有关电导和电导率的单位,下列说法中正确的是:

- (A)电导的单位是 $A \cdot V^{-1}$; (B)电导的单位是 S^{-1} ; (C)电导率的单位是 S^{-1} ;
 (D)电导率的单位是 $S \cdot m^2$; (E)电导率的单位是 $S \cdot m^{-1}$ 。

三、计算和简答 (共 75 分)

1. (5 分) 根据配分函数的概念,导出在重力作用下,气体粒子数随高度的分布:

$$n(h) = n(0) e^{-mgh/k_B T}$$

2. (6 分) 在两个充满 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的容器之间是一个 $AgCl$ 多孔塞,塞中细孔充满了溶液,在两个容器中插电极接以直流电,试问溶液将向何方向移动? 当以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 来代替 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 时,加以相同的电压,液体的流动是加快还是变慢? 如果以 $AgNO_3$ 来代替 KCl 则液体又将如何流动?

3. (10 分) 若用 x 代表物质的量分数, m 代表质量摩尔浓度, c 代表物质的量浓度
 (1)证明这三种浓度表示法之间有如下关系:

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho - c_B (M_B - M_A)} = \frac{m_B M_A}{1 + m_B M_A}$$

式中, ρ 为溶液的密度, M_A 和 M_B 分别代表溶剂和溶质的摩尔质量

(2)证明当溶液很稀时, 有如下关系:

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho_A} = m_B M_A$$

4. (10 分) 某一元酸 HA 在 $298K$, 浓度为 0.01 时的离解度为 0.0810 , 应用德拜—休克尔公式计算离子平均活度系数及该一元酸的真正离解常数 K_a 。已知

$$A=0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{\frac{1}{2}}。$$

5. (13 分) 1mol 某理想气体, 其 $C_{V,m}=2.5R$, 在 $300K$, $101.325kPa$ 下先恒熵压缩到 $405.30kPa$, 再恒容升温到 $500K$, 最后经恒压降温至 $400K$ 的终态, 求整个过程的 ΔS , ΔH , ΔU , ΔF 和 ΔG 。已知在 $300K$, $101.325kPa$ 下, 1mol 该理想气体的 $S=20.00\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

6. (10 分) 在 $101.325kPa$ 下, 9.0kg 的水和 30.0kg 的醋酸形成的液态混合物加热到 105°C , 达到气液两相平衡, 气相组成 y (醋酸) $=0.417$, 液相组成 x (醋酸) $=0.544$ 。试求气液两相的质量各为多少千克?

7. (13 分) 在 $298K$, p^θ 压力时, 以 Pt 为阴极, C (石墨) 为阳极, 电解含 $CdCl_2$ ($0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 和 $CuCl_2$ ($0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 的水溶液, 若电解过程中超电势可忽略不计, 试问: (设活度系数均为 1)

(1)哪种金属首先在阴极析出?

(2)当第二种金属开始析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度为多少?

(3)当第二种金属析出时至少需加多少电压? (设 H_2 因有超电势而不会析出)

$$\text{已知: } \varphi_{Cd^{2+}/Cd}^\theta = -0.402V \quad \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\theta = 0.337V \quad \varphi_{O_2/H_2O}^\theta = 1.229V \quad \varphi_{Cl_2/Cl^-}^\theta = 1.360V$$

8. (8 分) 对某一特定的一级反应在 27°C 反应时, 经过 $5000s$ 后, 反应物的浓度减少为初始值的一半。在 37°C 反应时, 经过 $1000s$ 后, 反应物的浓度就减半。计算:

(1) 27°C 时反应的速率常数;

(2)在 37°C 反应时, 当反应物浓度降到其初始浓度值的四分之一时所需要的时间;

(3)该反应的活化能。

此版本经过朋友校对了五遍, 已经没有什么明显的错误了。可能还有小瑕疵。
另外, 计算机水平有限, 无法统一行距, 还望大家见谅

08.11.30