

中国科学技术大学

2013 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 2 分, 共 60 分)

- 一定温度 T 和压力 p 下, 化学反应 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G_m = (\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ 与标准化学反应 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G_m^\circ$ 相等的条件是:
(A) 反应体系处于平衡 (B) 反应体系的压力为 p
(C) 反应可进行到底 (D) 参与反应各物质均处于标准态
- 在刚性密闭容器中, 有理想气体反应 $A(g) + B(g) = C(g)$ 达到平衡, 若在恒温下加入一定量的惰性气体, 则平衡将:
(A) 向右移动 (B) 向左移动
(C) 不移动 (D) 无法确定
- 已知理想气体反应 $N_2O_5(g) = N_2O_4(g) + (1/2) O_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 为 $41.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta C_p = 0$, 试问增加 N_2O_4 平衡产率的条件是:
(A) 降低温度 (B) 提高温度
(C) 提高压力 (D) 等温等容加入惰性气体
- 在相图上, 当体系处于下列哪一点时只存在一个相?
(A) 恒沸点 (B) 熔点 (C) 临界点 (D) 低共熔点
- 凡是在孤立体系中进行的变化, 其 ΔU 和 ΔH 的值:
(A) $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$; (B) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$;
(C) $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$; (D) $\Delta U = 0$, ΔH 大于、小于或等于零不确定
- 1 mol 单原子分子理想气体, 从 $p_1 = 202\,650 \text{ Pa}$, $T_1 = 273 \text{ K}$ 在 $p/T = \text{常数}$ 的条件下加热, 使压力增加到 $p_2 = 405\,300 \text{ Pa}$, 则体系做的体积功 W 为:
(A) 0 J (B) 1.57 kJ (C) -1.57 kJ (D) 3.14 kJ
- 理想气体等温过程的 ΔF :
(A) $> \Delta G$ (B) $< \Delta G$ (C) $= \Delta G$ (D) 不能确定
- Ag_2O 分解的计量方程为: $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + (1/2)O_2(g)$, 当 Ag_2O 进行分解时,

体系的组分数、自由度和可能平衡共存的最多相数各为多少：

- (A) 1, 0, 3 (B) 1, 1, 4 (C) 2, 1, 4 (D) 2, 0, 3

9. 液态氮的蒸气压可以用方程 $p = AT^{2.5} \exp \{ -[(a/T) + bT^{5.5}] \}$ 表示，式中 A , a 和 b 都是常数，则氮的 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 与 T 的关系式可表示为：

- (A) $\Delta_{\text{vap}}H_m = R[2.5T + a + 5.5bT^{5.5}]$ (B) $\Delta_{\text{vap}}H_m = R[2.5T + a + 5.5bT^{6.5}]$
(C) $\Delta_{\text{vap}}H_m = R[2.5AT + a + 5.5bT^{5.5}]$ (D) $\Delta_{\text{vap}}H_m = R[2.5AT + a + 5.5bT^{6.5}]$

10. 已知 90 °C 时水的饱和蒸气压为 70.1 kPa。若水和某有机物 B 形成完全不互溶的双液系，在外压为 97.9 kPa 下于 90 °C 沸腾，馏出物中有机液体的质量分数为 0.70，则该有机物的摩尔质量 M_B 为：

- (A) 848 g·mol⁻¹ (B) 424 g·mol⁻¹ (C) 212 g·mol⁻¹ (D) 106 g·mol⁻¹

11. 1 mol Ag(s) 在定容下由 273.15 K 加热到终态温度 T_2 ，其熵变 2.531 J·K⁻¹，已知在该温度区间银的摩尔定容热容为 24.48 J·K⁻¹·mol⁻¹。则终态温度 T_2 为：

- (A) 283 K (B) 303 K (C) 323 K (D) 353 K

12. 在二级相变中，下列哪些性质没有发生突变：

- (A) 相变焓 (B) 膨胀系数 α (C) 压缩系数 κ (D) 定压热容 C_p

13. 人的血液在 37 °C 时的渗透压为 776 kPa。如果使普通的食盐溶液具有与人的血液相同的渗透压即为生理盐溶液。设稀食盐溶液的解离度为 0.85，水的凝固点降低常数为 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则生理盐溶液质量摩尔浓度为

- (A) 0.0204 mol·kg⁻¹ (B) 0.0407 mol·kg⁻¹
(C) 0.0814 mol·kg⁻¹ (D) 0.1628 mol·kg⁻¹

14. 热力学函数与粒子配分函数的关系式对于定域粒子体系和离域粒子体系都相同的是：

- (A) G, F, S (B) U, H, S (C) U, H, C_V (D) H, G, C_V

15. 在相同温度和压力下，H₂O (g) 和 HOD (g) 的平动熵的大小关系为：

- (A) $S_{t,m}(\text{H}_2\text{O}) < S_{t,m}(\text{HOD})$ (B) $S_{t,m}(\text{H}_2\text{O}) = S_{t,m}(\text{HOD})$
(C) $S_{t,m}(\text{H}_2\text{O}) > S_{t,m}(\text{HOD})$ (D) 不能确定

16. 质量摩尔浓度为 m 的 H₂SO₄ 水溶液，其离子平均活度 a_{\pm} 与平均活度系数 γ_{\pm} 及 m 之间的关系是：

- (A) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$; (B) $a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} m$;
(C) $a_{\pm} = \sqrt[4]{27} \gamma_{\pm} m$; (D) $a_{\pm} = 4\gamma_{\pm}^3 m^3$;

17. 德拜-休克尔理论及其导出的关系式是考虑了诸多因素的,但下列因素中哪点是它不曾包括的?

- (A) 强电解质在稀溶液中完全解离;
- (B) 每一个离子都是溶剂化的;
- (C) 每一个离子都被电荷符号相反的离子所包围;
- (D) 溶液与理想行为的偏差主要是由离子间静电引力所致。

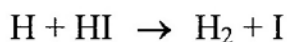
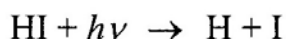
18. 反应 $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{p})$ 在 298 K 和 p^\ominus 压力下, 反应的热力学函数变化值分别为 $\Delta_r H_m(1)$, $\Delta_r S_m(1)$ 和 Q_1 ; 若将反应设计成可逆电池, 在同温同压下, 反应进度与上相同, 这时各变化值分别为 $\Delta_r H_m(2)$, $\Delta_r S_m(2)$ 和 Q_2 。则其间关系为:

- (A) $\Delta_r H_m(1) \neq \Delta_r H_m(2)$, $\Delta_r S_m(1) = \Delta_r S_m(2)$, $Q_1 = Q_2$
- (B) $\Delta_r H_m(1) = \Delta_r H_m(2)$, $\Delta_r S_m(1) \neq \Delta_r S_m(2)$, $Q_1 = Q_2$
- (C) $\Delta_r H_m(1) = \Delta_r H_m(2)$, $\Delta_r S_m(1) = \Delta_r S_m(2)$, $Q_1 \neq Q_2$
- (D) $\Delta_r H_m(1) = \Delta_r H_m(2)$, $\Delta_r S_m(1) = \Delta_r S_m(2)$, $Q_1 = Q_2$

19. 为了防止金属的腐蚀, 在溶液中加入阳极缓蚀剂, 其作用是:

- (A) 降低阳极极化程度; (B) 增加阳极极化程度;
- (C) 降低阴极极化程度; (D) 增加阴极极化程度。

20. 已知 HI 的光分解反应机理是:



则该反应的量子效率为:

- (A) 1; (B) 2; (C) 4; (D) 10^6

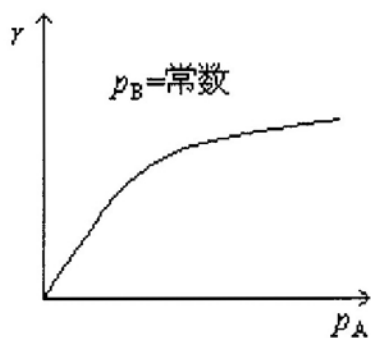
21. 气体 A 在催化剂 K 表面上反应的机理如下:



A 的吸附可以达平衡, 催化剂表面是均匀的, 则反应的速率方程式为:

- (A) $r = k p_A$;
- (B) $r = k p_A^2$;
- (C) $r = (k_2 a_A p_A) / (1 + a_A p_A)$;
- (D) $r = (k_2 a_A p_A) / (1 + a_A p_A + a_B p_B)$;

22. 根据态-态反应实验及微观可逆性原理, 在排斥型势能面上若振动能对促进反应更有利, 则产物中占优势的能态为:
 (A) 平动能 (B) 转动能 (C) 振动能 (D) 电子能
23. 理想气体反应 $A + BC \rightleftharpoons [ABC]^{\ddagger} \rightarrow \text{产物}$, 若设 E_a 为阿累尼乌斯活化能, $\Delta^{\ddagger}H_m^{\ominus}$ 表示活化络合物与反应物在标准状态下的焓差, 则
 (A) $E_a = \Delta^{\ddagger}H_m^{\ominus} + RT$; (B) $E_a = \Delta^{\ddagger}H_m^{\ominus} + 2RT$;
 (C) $E_a = \Delta^{\ddagger}H_m^{\ominus} + 3RT$; (D) $E_a = \Delta^{\ddagger}H_m^{\ominus} - 2RT$;
24. 设某基元反应在 500 K 时实验活化能为 $83.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则此反应的临界能为:
 (A) $81.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $2.145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $162.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $4.291 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
25. 在催化剂表面上进行的双分子气相反应, 已知表面反应为控制步骤, 且测得反应速率 r 与反应物气相压力之间有以下如图关系, 则反应可能的历程为:
 (A) L-H 历程 (B) Rideal 历程
 (C) A, B 分子直接反应 (D) A, B 皆可能

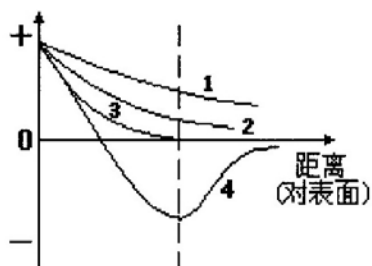


26. 把细长不渗水的两张白纸互相靠近(距离为 d), 平行地浮在水面上, 用玻璃棒轻轻地在两纸中间滴一滴肥皂液, 两纸间的距离将:
 (A) 增大 (B) 减小
 (C) 不变 (D) (A).(B).(C)都有可能
27. 为直接获得个别的胶体粒子的大小和形状, 必须借助于:
 (A) 普通显微镜 (B) 丁铎尔效应
 (C) 电子显微镜 (D) 超显微镜

28. 电解质对溶液稳定性影响很大, 主要是影响 ζ 电位, 如图所示,

哪一种情况下，溶胶最不稳定：

- (A) 曲线 1 ; (B) 曲线 2 ; (C) 曲线 3 ; (D) 曲线 4.



29. 由 0.01 dm^3 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 0.1 dm^3 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液混合生成 AgCl 溶胶，为使其聚沉，所用下列电解质的聚沉值由小到大的顺序为：

- (A) $\text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4 < \text{KCl}$ (B) $\text{KCl} < \text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3$
 (C) $\text{ZnSO}_4 < \text{KCl} < \text{AlCl}_3$ (D) $\text{KCl} < \text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4$

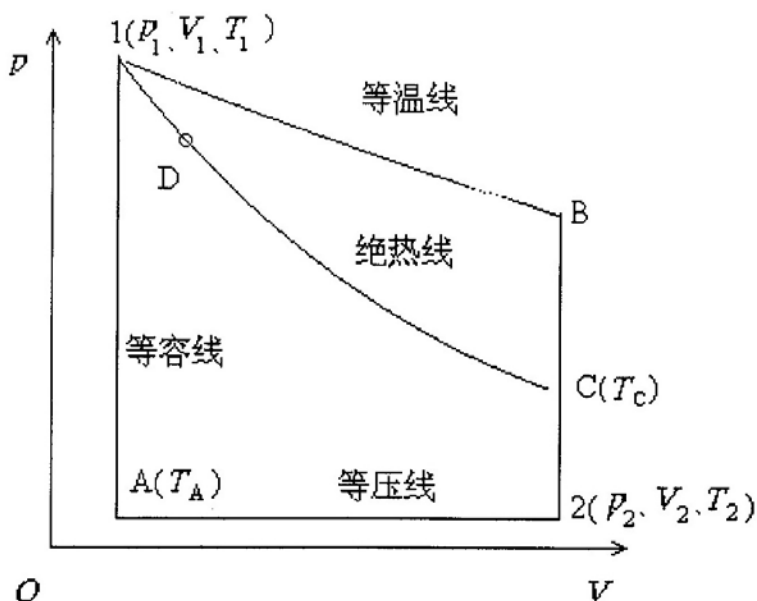
30. 已知 H_2 的解离能为 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，用气态 H 原子在清洁的 W 表面上进行化学吸附时放热 $293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若用 1 mol H_2 在 W 表面上全部进行解离吸附，估计其吸附热约为多少？

- (A) $-150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $586 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

二、计算和证明题 (共 90 分, 共 8 题)

1. (10 分)

某种理想气体从始态 (p_1, V_1, T_1) 经由 (1) 1-A-2; (2) 1-B-2; (3) 1-D-C-2 三种途径的准静态过程变到终态 (p_2, V_2, T_2) ，如下图所示。试求各途径变化时体系的功 W 、热 Q 及热力学能的改变 ΔU 的表达式。假定其热容为常数。



2. (12 分)

1 mol 的 O_2 气 (273.15 K, 101.325 kPa) 与 3 mol 的 N_2 气 (373.15 K, 101.325 kPa) 在绝热条件下混合, 终态压力为 101.325 kPa, 若 O_2 和 N_2 均视为理想气体, 试计算孤立体系的熵变。

3. (12 分)

已知氢醌的蒸气压实验数据如下:

	固 = 气	液 = 气
T/K	405.6	436.7
p/kPa	0.13334	1.3334

求: (1) 氢醌的摩尔升华焓 $\Delta_{\text{sub}}H_m$ 、摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 和摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_m$;
(2) 氢醌气、液、固三相平衡共存的温度和压力。

4. (10 分)

用统计力学方法求 1 mol 氦气由 T_1, V_1 变到 T_2, V_2 的 ΔS 和 ΔU (设电子不激发)。

5. (10 分)

已知 298 K 时 LiI, LiCl 的无限稀释摩尔电导率(Λ_m^∞)和氢离子无限稀释的摩尔电导率(λ_m^∞)分别为 117×10^{-4} , 115×10^{-4} 和 $350 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 而无限稀释 LiCl 溶液中, Li^+ 的迁移数为 0.34, 计算:

(1) HI 的 $\Lambda_m^\infty(\text{HI})$;

(2) HI 溶液中氢离子的迁移数 t_+ ;

(3) $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiI 和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiCl 混合溶液的电导率 k 。
(忽略溶液的非理想性或不完全解离的校正问题)。

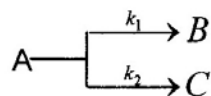
6. (12 分)

298 K, p^\ominus 压力时, 用铁 Fe(s) 为阴极, C (石墨) 为阳极, 电解 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液, 若 $H_2(\text{g})$ 在铁阴极上的超电势为 0.20 V, $O_2(\text{g})$ 在石墨阳极上的超电势为 0.60 V, 试说明两极上首先发生的反应? 计算至少需加多少外加电压电解才能进行。设活度系数均为 1。

已知: $\varphi^\ominus(O_2/OH^-) = 0.401 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(Na^+/Na) = -2.714 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36 \text{ V}$ 。

7. (12分)

反应物 A 同时生成主产物 B 及副产物 C, 该反应均为一级



已知:

$$k_1 = 1.2 \times 10^3 \exp\left(-\frac{90 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) (\text{s}^{-1})$$

$$k_2 = 8.9 \exp\left(-\frac{80 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) (\text{s}^{-1})$$

试回答:

- (1) 当 $T=800\text{K}$ 时, 求反应物 A 的半衰期;
- (2) 导出表观活化能与基元反应活化能之间的关系;
- (3) 若使反应基本完全时 B 的含量大于 90%, 求所需的反应温度 T 。

8. (12分)

已知 27°C 及 100°C 时, 水的饱和蒸气压分别为 3.565 kPa 及 101.325 kPa , 密度分别为 $997 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 及 $958 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力分别为 $0.0718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 及 $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的蒸发焓为 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 40.656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 若 27°C 水在半径为 $r=5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的毛细管内上升 0.028 m , 求水与毛细管壁的接触角。
- (2) 27°C 时水蒸气在 $r=2 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的毛细管内凝结的最低蒸气压为多少?
- (3) 如以 $r=2 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的毛细管作为水的助沸物, 则使水沸腾需过热多少度? (设水的沸点及水与毛细管壁的接触角与 27°C 时近似相等)。欲提高助沸效果, 毛细管半径应加大? 还是减小?