

# 中国科学院研究生院

## 2012 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. 可以使用不带储存及编程功能的计算器。

---

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. 理想气体的标准平衡常数与经验平衡常数的关系为  $K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{\sum \nu_B}$ 。
2. 在标准压力  $p^\ominus$  下，某物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能等于由最稳定的单质生成 1 mol 该物质时的标准 Gibbs 自由能变化值，用符号  $\Delta_f G_m^\ominus$  表示。
3. 一种分布就是一种微观状态，而且只是一种微观状态。
4. 配分函数的析因子性质适用于任何独立粒子体系。
5. 转动配分函数计算式中的对称数是对粒子等同性的修正。
6. 卡诺循环过程热温商之和为零是因为它是由可逆过程组成的循环。
7. 就溶剂极性对反应速率的影响来说，如果生成物的极性比反应物大，则在极性溶剂中反应速率会变小；反之，如果反应物的极性比生成物的极性大，则在极性溶剂中的反应速率必变大。
8. 对于基元反应，其反应级数和反应的分子数是相同的。
9. 表面能和表面张力的单位不同，但二者量纲相同、且描述的是体系的同一种性质。
10.  $(\partial H / \partial n_i)_{S,p,n_{j \neq i}}$  是化学势。
11. 醋酸的极限摩尔电导率数值是根据 Kohlrausch 经验公式外推得到的。
12. 不论是否两相平衡，只要能使混合物分成组成不同的两个部分，两者之间皆可用杠杆规则进行物料衡算。

13. 在一定压力下，二组分系统的温度—组成相图中，任意一条曲线皆为两相平衡线，任意一条垂直线皆代表一种纯物质。
14. 对于多组分系统，其所有的容量性质都不具有加和性。
15. Tafel 公式是电化学极化时，过电位与电流密度关系式。当极化电流很小时，该公式不适用。

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. 焦尔-汤姆逊所做的实际气体节流膨胀过程为：
- (A) 等熵过程 (B) 等焓过程  
(C) 等压过程 (D) 等热力学能过程
2.  $O_2(g)$ 和  $H_2(g)$ 的混合气体，在某一时刻发生了如下变化： $O_2$ 减少 0.2 mol， $H_2$ 减少 0.4 mol，生成的  $H_2O(g)$ 是 0.4 mol。若反应式为  $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(g)$  则反应进度为：
- (A) 0.2 mol (B) 0.4 mol (C) -0.4 mol (D) -0.2 mol
3. 已知苯的正常沸点及熔点分别为  $80.1^\circ C$  及  $5.5^\circ C$ ，体系的熵变可以用公式  $\Delta S^\theta = \Delta H^\theta / T$  计算的过程是：
- (A)  $C_6H_6(l, 298 K, p^\theta) \rightarrow C_6H_6(g, 298 K, p^\theta)$   
(B)  $C_6H_6(l, 298 K, p^\theta) \rightarrow C_6H_6(s, 298 K, p^\theta)$   
(C)  $C_6H_6(l, 353.2 K, p^\theta) \rightarrow C_6H_6(g, 353.2 K, p^\theta)$   
(D)  $C_6H_6(l, 373 K, p^\theta) \rightarrow C_6H_6(g, 373 K, p^\theta)$
4. 一个已充电的蓄电池以 1.8 V 输出电压放电后，用 2.2 V 电压充电使其回复原状，则体系热力学量的变化为：（体系对外做功为负）
- (A)  $Q < 0, W < 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$  (B)  $Q < 0, W > 0, \Delta S < 0, \Delta G < 0$   
(C)  $Q > 0, W > 0, \Delta S > 0, \Delta G = 0$  (D)  $Q < 0, W > 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$
5. 在一定温度下，某物质 C 在两个不相溶的液体  $\alpha$  与  $\beta$  中溶解达到平衡时，若浓度  $C_c^\alpha > C_c^\beta$ ，则下列判据中不正确的是：
- (A)  $\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta$  (B)  $\mu_c^\alpha = K C_c^\beta$  (C)  $K_H^\alpha < K_H^\beta$   
(D)  $P_c^\alpha = K_H C_c^\alpha$ ；  $P_c^\beta = K_H C_c^\beta$  ( $K_H$  为亨利常数)
6. 已知水在正常冰点时的摩尔熔化热  $\Delta_{fus}H_m^\theta = 6025 J \cdot mol^{-1}$ ，某水溶液的凝固点为 258.15 K，该溶液的浓度  $x_B$  为：
- (A) 0.8571 (B) 0.1273 (C) 0.9353 (D) 0.0647

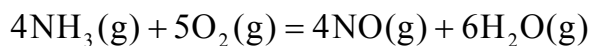
7. 浓度都是  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的不同溶质的水溶液, 下列哪个溶液的沸点最低:  
 (A)  $\text{KNO}_3$                       (B)  $\text{HAc}$                       (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$                       (D) 蔗糖
8. 电化学体系中达到相平衡的条件是该组分在:  
 (A) 两相的电势相等                      (B) 两相的化学势相等  
 (C) 两相的电化学势相等                      (D) 两相的电极电势相等
9. 分配定律适用下列哪个体系:  
 (A)  $\text{I}_2$  溶解在水与  $\text{CCl}_4$  中                      (B)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解在  $\text{CCl}_4$  与苯中  
 (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶解在水与苯中                      (D)  $\text{Br}_2$  溶解在乙醇与水中
10. 韦斯登标准电池放电时正极上发生的反应为:  
 (A)  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$                       (B)  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$   
 (C)  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$                       (D)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$
11. 反应  $\text{A} \rightarrow \text{Y}$ , 当实验测得反应物 A 的浓度  $c_A$  与时间  $t$  成线性关系时, 则该反应为:  
 (A) 一级反应      (B) 二级反应      (C) 分数级反应      (D) 零级反应
12. 一复杂反应的指前因子与各步反应的指前因子之间的关系为  $A = A_2 A_3^{1/2} / A_1^2$ , 活化能之间的关系是: (式中  $E_a$  为表观活化能)  
 (A)  $E_a = E_2 + E_3^{1/2} - E_1^2$                       (B)  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_3 - 2E_1$   
 (C)  $E_a = 2E_1 - E_2 - \frac{1}{2}E_3$                       (D)  $E_a = E_1^2 - E_2 - E_3^{1/2}$
13. 对于双分子反应  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  的分子碰撞次数, 下列说法中正确的是:  
 (A) 在反应物浓度一定时, 它与温度  $T$  成正比  
 (B) 在反应物浓度一定时, 它与  $\exp(-E_c/RT)$  成正比  
 (C) 在温度一定时, 它与反应物浓度之和成正比  
 (D) 在温度和反应物浓度一定时, 它有定值
14. 关于几率因子  $P$  的说法中不正确的是:  
 (A)  $P$  与反应物浓度有关                      (B)  $P$  与能量传递速度有关  
 (C)  $P$  与分子碰撞方位有关                      (D)  $P$  与分子结构有关
15. 电解质溶液的摩尔电导率等于溶液中正、负离子的摩尔电导率之和, 此规律仅适用于:  
 (A) 摩尔浓度为 1 的溶液                      (B) 强电解质溶液  
 (C) 弱电解质溶液                      (D) 无限稀释溶液
16. 电解金属盐的水溶液时, 在阴极上:

- (A) 还原电势愈正的粒子愈容易析出  
(B) 还原电势与其超电势之差愈正的粒子愈容易析出  
(C) 还原电势愈负的粒子愈容易析出  
(D) 还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出
17. 下列关于原电池的两个电极特征的说明中, 不正确的是:
- (A) 在电子密度较低的电极上进行氧化反应  
(B) 电子流入电位较高的电极  
(C) 在阴极进行还原反应  
(D) 进行氧化反应的电极, 其电位较低
18. 当液体的表面积增大时, 那么不正确的是:
- (A)  $\Delta G^\sigma > 0$       (B)  $\Delta H^\sigma = \Delta U^\sigma$       (C)  $Q_r > 0$       (D)  $Q_r = T\Delta H^\sigma$
19. 浓差极化和电化学极化会使原电池和电解池:
- (A) 阴极电势升高, 阳极电势降低  
(B) 阴极电势和阳极电势均升高  
(C) 阴极电势降低, 阳极电势升高  
(D) 阴极电势和阳极电势均降低
20. 让一束会聚的白光通过某一无色的溶胶, 从垂直于入射光的方向以及入射光的对面方向可以分别看到:
- (A) 蓝紫色的光和红橙色的光      (B) 红橙色的光和蓝紫色的光  
(C) 均为蓝紫色的光      (D) 均为红橙色的光
21. 醇类分子可以作为表面活性剂的原因为:
- (A) 在界面上产生负吸附      (B) 能形成胶囊束  
(C) 在界面上定向排列降低了表面能  
(D) 使溶液的表面张力增大
22. 天空中的水滴大小不等, 在运动中, 这些水滴的变化趋势如何?
- (A) 大水滴分散成小水滴, 半径趋于相等  
(B) 大水滴变大, 小水滴缩小  
(C) 大小水滴的变化没有规律  
(D) 不会产生变化
23. 对于双电层结构模型, 下列描述不正确的是:

- (A) 由于静电吸引作用和热运动两种效应，双电层由紧密层和扩散层组成  
(B) 扩散层中离子的分布符合 Boltzmann 分布  
(C)  $|\zeta| \leq \varphi_0$  (热力学电位) (D)  $\zeta$  电势的数值可以大于  $\varphi_0$
24. 下列哪种体系能产生明显的丁达尔现象：  
(A) 牛奶 (B)  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶 (C)  $\text{NaCl}$  的水溶液 (D) 聚苯乙烯的甲苯溶液
25. 某多组分体系，若对组分 B 的偏摩尔体积进行描述，下列说法中错误的是：  
(A) 偏摩尔体积属于强度性质  
(B) 偏摩尔体积的数值与温度，压力和组成有关  
(C) 偏摩尔体积数值等于 1 mol 组分 B 在体系中所占有的体积  
(D) 在一般条件下，偏摩尔体积数值需由实验方法求得  
(E) 偏摩尔体积是化学势的一种表达方式
26. 通过测定总压的方法研究以下的高温平衡体系： $\text{Ca}_3\text{N}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ ，  
可得到的正确结论是：  
(A) 该体系的自由度  $f=1$  (B) 该体系的自由度  $f=2$   
(C) 该体系的独立组分数  $C=1$  (D) 该体系的自由度为温度或压力  
(E) 在任何给定温度下，蒸气组成的变化会引起总压变化
27. 根据过渡态理论，下列说法正确的是：  
(A) 活化络合物分子与反应物分子之间不一定存在化学平衡  
(B) 活化络合物分子的模型很难建立  
(C) 过渡态向产物转化是整个反应的决速步骤  
(D) 过渡态理论中的势能垒  $E_b$  和碰撞理论中的临界能  $E_c$  是同一能量  
(E) 反应物分子在碰撞中的相互作用的势能与分子间的相对位置无关
28. 在电解质作用下，使大分子化合物从溶液中析出的过程称为盐析，其重要原因是：  
(A) 大量电解质的离子发生强烈水化作用而使大分子去水化  
(B)  $\zeta$  电位升高  
(C)  $\zeta$  电位的降低和去水化两方面的结果  
(D) 电解质的加入使大分子溶液处于等电点  
(E) 电解质离子均为带电离子

三、计算和简答（共 75 分）

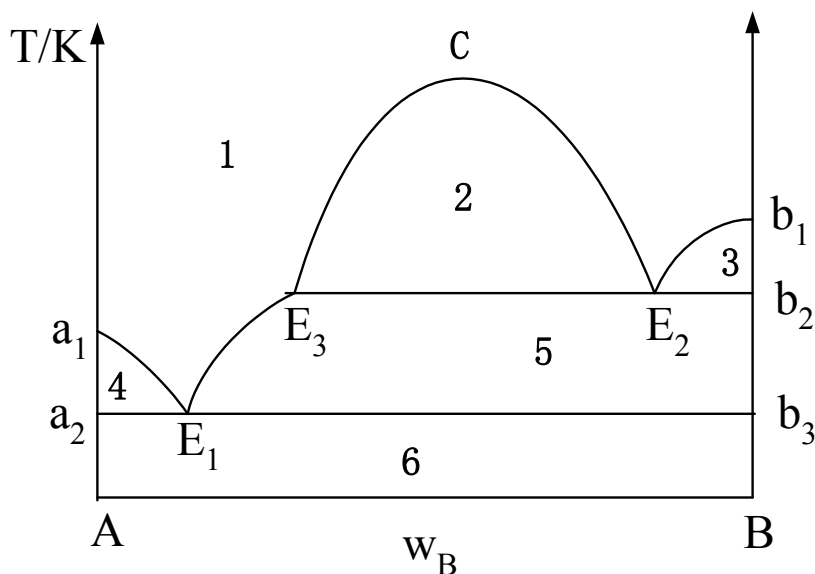
1. (8分) 试计算 298.15 K, 标准压力下, 1 mol  $N_2$  的分子平动配分函数、平动熵  $S^t$ 、平动亥姆霍兹自由能  $F^t$  及平动恒容热容。
2. (10分) 从  $NH_3(g)$  制备  $HNO_3$  的一种工业方法是将  $NH_3(g)$  与空气的混合物通过高温下的金属 Pt 催化剂, 主要反应为:



试计算温度在 1073 K 时的标准平衡常数。设反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而改变, 所需热力学数据见下表。

	$NH_3(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$	-46.11	0	90.25	-241.818
$S_m^\ominus / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	192.45	205.138	210.761	188.825

3. (11分) 含有相同物质的量的 A、B 溶液, 等体积混合, 发生反应  $A+B \rightarrow C$ , 在反应经过 1.0 h 后, A 已消耗了 75%, 当反应时间为 2.0 h 时, 在下列情况下, 还有多少 A 未发生反应?
- (1) 当该反应对 A 为一级反应, 对 B 为零级时;
  - (2) 当该反应对 A、B 均为一级反应时;
  - (3) 当该反应对 A、B 均为零级时;
  - (4) 当条件(3)成立, 此条件下若 A 全部反应完所需时间是多少?
4. (10分) A、B 两组分液态部分互溶的液-固平衡相图如图所示, 回答下列问题: (1) 写出各相区相态; (2) 指出每条曲线所代表的意义; (3) 各条三相线所代表的相平衡关系。



5. (10 分) 已知水的沸点升高常数为  $K_b = 0.52 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ , 凝固点降低常数为  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ , 纯水在  $25^\circ\text{C}$  时的蒸汽压为  $3.178 \text{ kPa}$ , 某一非挥发性溶质溶于水形成稀溶液, 且该溶液在  $-1.5^\circ\text{C}$  时凝固, 试求:
- (1) 该溶液的正常沸点;
  - (2) 该溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的蒸汽压;
  - (3) 该溶液 (假定为理想溶液) 在  $25^\circ\text{C}$  时的渗透压。
6. (12 分) 已知电池  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}(m)|\text{H}_2(p)|\text{Pt}$
- (1) 写出电极反应和电池反应;
  - (2) 推导出电池电动势的计算公式;
  - (3) 具体说明如何用电动势法求出  $298.15 \text{ K}$ 、 $p^\theta$  下氯化银标准电极电势的准确值, 为此需要哪些数据?
7. (14 分) 某溶液中的化学反应, 若在  $298.15 \text{ K}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  下进行, 体系放热  $40 \text{ kJ}$ , 若通过可逆电池进行, 则须吸热  $4 \text{ kJ}$ , 试求:
- (1) 该反应熵变是多少?
  - (2) 该反应完全自发进行时, 环境的熵变是多少? 环境和体系的总熵变为多少?
  - (3) 该体系可做的最大功为多少?