

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（乙）

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. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

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 $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 标准大气压 $p^0 = 101325 \text{ Pa}$

- 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. van't Hoff 公式是从动力学角度说明温度对平衡常数的影响，而 Arrhenius 公式是从热力学的角度说明温度对反应速率常数的影响。
 2. 在耦合反应中，某一反应可以影响另一个反应的平衡位置，甚至使原先不能单独进行的反应得以通过另外的途径而进行。
 3. 金溶胶的粒子大小不同时，呈现不同的颜色，这种颜色的变化是由溶胶系统的光吸收而引起的。
 4. 任何两个粒子数相同的独立粒子体系，经典统计的不定因子 α 值趋于一致。
 5. 量子统计认为全同粒子在不同的量子态中不可别。
 6. 在相同温度下，摩尔质量越小的气体分子，其最概然速率越大。
 7. 根据 Arrhenius 公式，若某双分子反应指前因子的实验值很小，则说明活化能有绝对值较大的负值。
 8. 转动的基态能级是非简并的，其余能级是简并的。
 9. 使用瑞利（Rayleigh）散射光强度公式 $I = \frac{24\pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$ ，可根据已知溶胶样品的粒子大小或浓度值来计算另一份未知的、半径 $\leq 47 \text{ nm}$ 的导电粒子的粒子大小或浓度。
 10. $(\partial F / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$ 是化学势。
 11. 任意可逆过程构成的循环，其热温商均为零。
 12. 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 2，自由度为零。
 13. 在一定压力下，二组分系统的温度—组成相图中，每两个两相区之间不是单

相区就是两相区。

14. 在浓度为 m 的 FeCl_3 溶液中, FeCl_3 的活度 a 为 $27\gamma_{\pm}^4 (m/m^\ominus)^4$ 。
15. 反应 $3\text{Cu}^{2+}(m_2)+2\text{Fe}\rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(m_1)+3\text{Cu}$, 所对应的电池表示应为:
 $\text{Fe}(s)|\text{FeCl}_3(m_1) \parallel \text{CuSO}_4(m_2)|\text{Cu}(s)$ 。

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. 将某理想气体从温度 T_1 加热到 T_2 。若此变化为非恒压过程, 则其焓变 ΔH 为:
(A) $\Delta H = 0$ (B) $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$
(C) ΔH 不存在 (D) ΔH 等于其它值
2. 当热自系统传向环境时, 则有:
(A) $\Delta U > 0, \Delta H > 0$ (B) $\Delta U < 0, \Delta H < 0$
(C) ΔU 和 ΔH 不可能为零 (D) $\Delta U, \Delta H$ 可能小于零, 也可能等于或大于零
3. 1 mol 理想气体在 273.0 K 下, 恒定外压时等温压缩至终态, $\Delta S = -5.760 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, 压缩功 $W = 2270 \text{ J}$, 则关于该过程的下述说法中正确的是:
(A) 因为 $\Delta S < 0$, 所以是不可能发生的
(B) 因为 $\Delta H = 0$, 则 $\Delta G = -T\Delta S > 0$, 所以此过程不可能自发进行
(C) 因为 $\Delta S - Q/T = 2.555 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$, 故该过程是能够发生的不可逆过程
(D) 因为 $\Delta U = 0$, 则 $\Delta A = -T\Delta S > 0$, 故此过程是可以自发进行的
4. 对 N_2, O_2 混合气体(视为理想气体)进行绝热可逆压缩, 则:
(A) $\Delta A = 0$ (B) $\Delta S = 0$
(C) $\Delta G = 0$ (D) $\Delta H = 0$
5. 在 25°C 时, 0.01 M 糖水的渗透压为 Π_1 , 0.01M 食盐水的渗透压为 Π_2 , 则:
(A) $\Pi_1 > \Pi_2$ (B) 无法比较
(C) $\Pi_1 = \Pi_2$ (D) $\Pi_1 < \Pi_2$
6. 麦克斯韦关系式和对应系数关系式导出的直接根据是:
(A) 热力学基本方程 (B) 吉布斯-亥姆霍兹方程
(C) 第二定律的数学式 (D) 特性函数的性质
7. 对于克劳修斯不等式 $dS \geq \delta Q/T$ 判断不正确的是:
(A) $dS = \delta Q/T$ 必为可逆过程或处于平衡态
(B) $dS > \delta Q/T$ 必为不可逆过程
(C) $dS > \delta Q/T$ 必为自发过程
(D) $dS < \delta Q/T$ 违反卡诺定理和第二定律, 过程不可能发生
8. 非理想溶液反应的平衡常数中, 均与压力无关的是:
(A) K_x^\ominus, K_m^\ominus (B) K_a, K_c
(C) K_a, K_x (D) K_a, K_m
9. 液体 A 和 B 形成蒸气压正偏差很大的溶液, 该溶液在精馏塔中精馏, 塔釜得到的是:
(A) 恒沸混合物 (B) 纯 A
(C) 纯 B (D) 纯 A 或纯 B
10. 在 343.85 K 和 56.434 kPa 条件下, 对某有机物进行水蒸气蒸馏, 有机物对

- 水的质量比 $W(\text{有机物})/W(\text{水}) = 1.93$, 已知在该温度下纯水的蒸气压为 43.102 kPa , 则该有机物的相对分子质量为:
- (A) 211.4 (B) 214.1 (C) 121.4 (D) 112.1
11. 溶液中的反应, 由于浓度标度不同, K_c^\ominus , K_x^\ominus , K_m^\ominus 三者往往是不等的。通常又有 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_c^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_x^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_m^\ominus$, 正确的解释是:
- (A) 浓度标度不同, 用上述表达的三式中 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是不等的
 (B) 浓度很稀时 $K_c \approx K_x \approx K_m$, 所以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是相同的
 (C) 只有 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_c^\ominus$ 成立, 其它两式不成立
 (D) 只有 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_x^\ominus$ 成立, 其它两式不成立
12. 27°C 、 $1.01 \times 10^2 \text{ kPa}$ 时, 某氧化还原反应在一般容器中进行, 放热 60000 J ; 在同样条件下, 若通过可逆电池完成上述反应, 则吸热 6000 J 。该反应体系可能做的最大电功应为:
- (A) -66000 J (B) -54000 J (C) $+54000 \text{ J}$ (D) $+66000 \text{ J}$
13. 化学吸附强度越大, 催化剂的活性:
- (A) 越大 (B) 越小
 (C) 可能大, 也可能小 (D) 无影响
14. 碰撞理论有时也可以用于溶液中的反应, 是因为:
- (A) 可用 Boltzmann 统计分布 (B) 反应物浓度与气相中相似
 (C) 扩散为速度控制步骤 (D) 笼效应的存在
15. 无限稀释的氯化钠电解质溶液中, 正离子淌度 $U_{m,+}^\infty$ 、正离子的摩尔电导 $\lambda_{m,+}^\infty$ 和法拉第常数 F 之间的关系是:
- (A) $U_{m,+}^\infty = \lambda_{m,+}^\infty \cdot F$ (B) $U_{m,+}^\infty \cdot \lambda_{m,+}^\infty \cdot F = 1$
 (C) $U_{m,+}^\infty \cdot \lambda_{m,+}^\infty = F$ (D) $\lambda_{m,+}^\infty = U_{m,+}^\infty \cdot F$
16. 某水溶液含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 K_2SO_4 , 那么该溶液的离子强度为:
- (A) $1.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) $1.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 (C) $0.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (D) $3.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
17. 298 K 时, 电池 $(\text{Pt})\text{H}_2(\text{p}^\ominus)|\text{HCl}(m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{AgCl}-\text{Ag}(\text{s})$, 电动势 $E = 0.3524 \text{ V}$, 已知 298 K 时 $\varphi^\ominus[\text{Ag}-\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-] = 0.2224 \text{ V}$, 下列选项错误的是:
- (A) $K^\ominus = 5781$ (B) $\alpha_\pm = 0.0795$
 (C) 盐酸 $\gamma_\pm = 0.795$ (D) 电池反应: $\text{HCl}(m) + \text{Ag}(\text{s}) \rightarrow 1/2\text{H}_2(\text{p}^\ominus) + \text{AgCl}(\text{s})$
18. 已知标准电极电位为 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, 若利用反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$ 组成原电池, 其标准电动势 E^\ominus 的数值是:
- (A) 0.62 V (B) 1.39 V (C) 0.92 V (D) 1.07 V
19. 随下列哪个条件的变化氢过电位会由大变小:
- (A) 电流密度逐渐增大 (B) 电极表面由光滑变粗糙
 (C) 电极材料由 Fe 换成 Pb (D) 温度不断降低
20. 将铅蓄电池在 10.0 A 电流下充电 1.5 小时, $\text{PbSO}_4(M = 303.3)$ 分解的克数为:
- (A) 169.8 (B) 115.8 (C) 84.9 (D) 57.9

21. 表面活性物质的实质性作用是：
 (A) 乳化作用 (B) 降低表面张力
 (C) 加溶作用 (D) 增加物质的溶解性
22. 对含表面活性剂的水溶液，下面不正确的是：
 (A) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T < 0, \Gamma > 0$ (B) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T > 0, \Gamma > 0$
 (C) $\gamma = \gamma(\text{H}_2\text{O}) - Kc$ (K 为大于 0 常数) (D) $\Gamma_\infty - \Gamma_c > 0$
23. 胶体分散体系和其它分散体系的主要区别在于：
 (A) 分散相在普通显微镜下观察不到 (B) 颗粒不能通过半透膜
 (C) 扩散速度慢 (D) 胶体粒子大小介于 1~100nm
24. 聚乙烯醇水溶液中加入大量 NaCl 后，发生盐析聚沉的主要原因是：
 (A) 破坏聚乙烯醇大分子在水中的双电层，使 Zeta 电位变为零
 (B) 电解质 NaCl 的强烈水化作用夺去聚乙烯醇的溶剂
 (C) 聚乙烯醇在水中受大量 NaCl 盐效应影响，使聚乙烯醇电离的离子积大于其溶度积
 (D) 聚乙烯醇碳链吸附大量 NaCl，使重力效应增大而沉降
25. 一定量的理想气体，由 A 态分别经可逆等温与可逆绝热过程，压缩到具有相同压力的终态，以 1 表示等温过程的终态，以 2 表示绝热过程的终态，则：
 (A) $H_2 < H_1$ (B) $U_2 > U_1$ (C) $S_2 > S_1$
 (D) $S_2 < S_1$ (E) $V_2 > V_1$
26. 下述说法中，哪些不是热力学第二定律的结果：
 (A) 熵是状态函数
 (B) 熵值不可能为负值
 (C) 耗散功是不可避免的
 (D) 第二类永动机是不可能实现的
 (E) 自然界不存在熵减少的过程
27. 要得到稳定的溶胶，必须在制备过程中：
 (A) 加入适当的稳定剂 (B) 用化学反应法制备
 (C) 用改换溶剂法制备 (D) 对粗颗粒进行研磨
 (E) 对溶胶进行净化
28. 根据 Schulze-Hardy 规律，对溶胶起聚沉作用的电解质的性质和特征是：
 (A) 电解质中与溶胶电位离子有相同符号的离子主要起聚沉作用
 (B) 电解质中与溶胶反离子有相同符号的离子主要起聚沉作用
 (C) 电解质的聚沉能力与起聚沉作用的离子的价数的六次方成反比
 (D) 电解质的聚沉值与起聚沉作用的离子的价数的六次方成反比
 (E) 聚沉值和聚沉能力均正比于反离子的六次方

三. 计算题和简答题 (共 75 分)

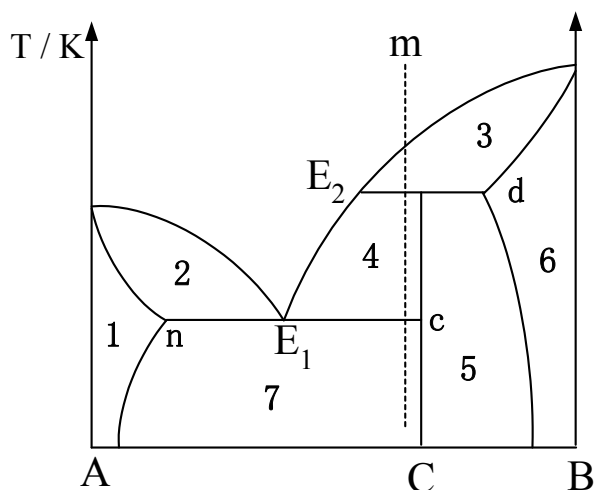
- (13 分) 请从热力学函数定义式出发推导亥姆霍兹自由能与温度的变化关系。
- (9 分) 求氩气在其正常沸点 87.3 K 和标准压力时摩尔内能、摩尔熵及定压

摩尔热容，已知氩的摩尔质量为 $39.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- (10分) 当压力为 100 kPa 时， O_2 的密度是 $3.33 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，试计算 O_2 的温度、根均方速率和平均速率。
- (10分) 在化学浴中病毒的失活过程是一级反应，在实验开始时病毒每分钟失活 2.0% ，(1)计算该过程的速率常数 k ? (2) 计算 50% 病毒失活所需要的时间? (3) 计算 75% 病毒失活所需要的时间?
- (10分) 在 27°C 时，水的密度、表面张力和饱和蒸汽压数据如下表所列：

	27°C
密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	997
表面张力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	0.0718
饱和蒸汽压 (kPa)	3.565

- (1) 在 27°C 时，水在半径为 $R_1 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的毛细管内上升 0.028 m ，试求水与毛细管壁的接触角。
 - (2) 试求 27°C 时，水蒸汽在半径为 $R_2 = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的毛细管内凝聚的最低蒸汽压。
6. (11分) A、B 两组分凝聚系统相图如图所示，(1)标明各相区相态；(2) 各条三相线所代表的相平衡关系；(3) 画出由 m 点冷却的步冷曲线并标明冷却过程的相变化情况。



7. (12分) 298.15 K 、 p^\ominus 条件下，溶液中含有 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 离子，已知两种离子的浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (设 $\gamma_{\pm}=1$)，电解液的 $\text{pH} = 7.0$ 保持不变，通过计算判断阴极上的放电顺序。
- 已知： $\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ， $\text{H}_2(\text{g})$ 在该阴极、 $\text{Cd}(\text{s})$ 和 $\text{Zn}(\text{s})$ 上的超电势分别为 0.40 V ， 0.48 V 和 0.70 V 。