

中国科学技术大学

2009 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。可以使用非编程计算器

一、选择题 (共 66 分，每题 3 分)：在下列各题中有一个答案是正确的，请选择之。

- 某低压下的气相反应，在 $T=200\text{ K}$ 时 $K_p=8.314\times 10^2\text{ Pa}$ ，则 $K_c/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 是：
(A) 5×10^2 (B) 14×10^6 (C) 14×10^3 (D) 0.5
- (1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和
(2) 对于纯组分，则化学势等于其 Gibbs 自由能
(3) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Henry 定律
(4) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律
上述诸说法正确的是：
(A) (1), (2) (B) (2), (3) (C) (2), (4) (D) (3), (4)
- 理想溶液具有一定的热力学性质。在下面叙述中哪个是错误的。
(A) $\Delta_{\text{mix}} V=0$ (B) $\Delta_{\text{mix}} F=0$ (C) $\Delta_{\text{mix}} H=0$ (D) $\Delta_{\text{mix}} U=0$
- 理想气体在等温条件下，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) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$
- 300 K 时，某分子的基态能量是 $6.21\times 10^{-21}\text{ J}$ ，其玻耳兹曼因子为：
(A) 1.5 (B) -1.5 (C) 0.223 (D) 4.48
- 在 298 K 时，向甲苯的物质的量分数为 0.6 的大量的苯—甲苯理想溶液中，加入 1 mol 纯苯，这一过程苯的 $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ 为：

	$\Delta G/\text{J}$	$\Delta H/\text{J}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
(A)	0	0	0
(B)	-1266	0	4.274
(C)	-2270	0	7.618
(D)	-542.6	0	1.821
- 将氧气分装在同一气缸的两个气室内，其中左气室内氧气状态为 $p_1 = 101.3\text{ kPa}$ ， $V_1 = 2\text{ dm}^3$ ， $T_1 = 273.2\text{ K}$ ；右气室内状态为 $p_2 = 101.3\text{ kPa}$ ， $V_2 = 1\text{ dm}^3$ ， $T_2 = 273.2\text{ K}$ ；现将气室中间的隔板抽掉，使两部分气体充分混合。此过程中氧气的熵变为：

- (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S < 0$ (C) $\Delta S = 0$ (D) 都不一定

8. 在 300 K 时, 液体 A 和 B 部分互溶形成 α 和 β 两个平衡相, 在 α 相, A 的摩尔分数为 0.85, 纯 A 的饱和蒸气压是 22 kPa, 在 β 相中 B 的摩尔分数为 0.89, 将两层液相视为稀溶液, 则 A 的亨利常数为:

- (A) 25.88 kPa (B) 200 kPa (C) 170 kPa (D) 721.2 kPa

9. 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

10. 粒子的配分函数 q 是:

- (A) 一个粒子的
(B) 对一个粒子的玻耳兹曼因子取和
(C) 粒子的简并度和玻耳兹曼因子的乘积取和
(D) 对一个粒子的所有可能状态的玻耳兹曼因子取和

11. 下述说法哪一个正确? 某物质在临界点的性质:

- (A) 与外界温度有关 (B) 与外界压力有关
(C) 与外界物质有关 (D) 是该物质本身特性

12. 双原子分子的振动配分函数 $q = \{1 - \exp(-h\nu/kT)\}^{-1}$ 是表示:

- (A) 振动处于基态
(B) 选取基态能量为零
(C) 振动处于基态且选基态能量为零
(D) 振动可以处于激发态, 选取基态能量为零

13. 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)

14. 一定量的理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 等温压缩, (2) 绝热压缩到具有相同压力的终态, 以 H_1 , H_2 分别表示两个终态的焓值, 则有:

- (A) $H_1 > H_2$ (B) $H_1 = H_2$ (C) $H_1 < H_2$ (D) $H_1 \square H_2$

15. 在等体积等浓度的 AgNO_3 和 KI 的混合液中, 加入适量的 HAc 和 NaNO_3 , 则胶粒将

- (A) 优先吸附 Ac^- 离子带负电 (B) 优先吸附 NO_3^- 离子带负电
(C) 优先吸附 H^+ 离子带正电 (D) 优先吸附 Na^+ 离子带正电

16. 将大分子电解质 NaR 的水溶液用半透膜和水隔开, 达到唐南 (Donnan) 平衡时, 膜外水的 pH 值

- (A) 大于 7 (B) 小于 7 (C) 等于 7 (D) 不能确定

17. 欲比较各种电解质的导电能力的大小, 更为合理的应为
 (A) 电解质的电导率值 (B) 电解质的摩尔电导率值
 (C) 电解质的电导值 (D) 电解质的极限摩尔电导率值
18. 298K 时, 摩尔电导率 $\lambda_m(\text{LiI})$ 、 $\lambda_m(\text{H}^+)$ 、 $\lambda_m(\text{LiCl})$ 的值分别为 $1.17 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $3.50 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。LiCl 中 Li^+ 的迁移数为 0.34, 假设上述电解质完全电离, 则 HI 中 H^+ 的迁移数为
 (A) 0.18 (B) 0.82 (C) 0.34 (D) 0.66
19. 电极 $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+/\text{Pt}$ 的电势 $\varphi_1^\ominus = 1.250\text{V}$, 电极 $\text{Ti}^+, \text{Ti}/\text{Pt}$ 的电势 $\varphi_2^\ominus = -0.336\text{V}$, 则电极 $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+/\text{Pt}$ 的电势 φ_3^\ominus 为
 (A) 0.305 V (B) 0.721 V (C) 0.914 V (D) 1.586 V
20. 某反应具有一个有助于反应进行的活化熵, 使反应速率常数比 $\Delta^*S_m^\ominus = 0$ 时大 1000 倍, 则反应的实际 $\Delta^*S_m^\ominus$ 为:
 (A) $57.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $25.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $120.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) 无法求解
21. 通常称为表面活性物质的就是指当其加入于液体后
 (A) 能降低液体表面张力 (B) 能增大液体表面张力
 (C) 不影响液体表面张力 (D) 能显著降低液体表面张力
22. 对于大多数纯液体其表面张力随温度的变化率是:
 (A) $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p > 0$ (B) $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p < 0$
 (C) $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p = 0$ (D) 无一定变化规律

二、计算题 (共 84 分, 第 1 小题 14 分, 其他各题 10 分)

1. (1) 试由热力学第一定律和熵的定义推导:

$$dS = (1/T)(\partial U/\partial T)_V dT + (1/T)[(\partial U/\partial V)_T + p]dV$$
 (2) 利用上式计算 1 mol 范德华气体在恒温下体积由 V_1 可逆地变到 V_2 时的 ΔU 和 ΔG 。
2. 已知 p^\ominus 下, 苯和甲苯的沸腾温度和汽化热分别为 353.35 K, $30724.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 383.75 K, $31993.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (汽化热可视为与温度无关)。今以苯和甲苯组成溶液。试问若使该溶液在 p^\ominus , 373.15 K 沸腾, 其组成应为如何? 设所指条件下溶液和气体均视为理想的。
3. 已知铋与镉不形成化合物, 在固态也不互溶, 并知下列数据:

物质	熔点 T_f/K	熔化焓 $\Delta_{fus}H_m/kJ\cdot mol^{-1}$
Bi	544.5	10.88
Cd	594	6.07

假设 Bi 与 Cd 形成的熔液是理想的，请作出 Cd-Bi 的 $T-x$ 相图，并由图上求出低共熔温度与低共熔物的组成。

4. 电池： $Ag | AgCl(s) | KCl(aq.) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ ，在 298K 时的电动势 $E = 0.0455V$ ，电动势温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.38 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$ ，写出该电池的反应式，并求出反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及可逆放电时的热效应 Q_r 。

5. 298K、 p^\ominus 压力时，以 Pt 为阴极，C（石墨）为阳极，电解含 $CdCl_2$ 浓度为 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 和 $CuCl_2$ 浓度为 $0.02 mol \cdot kg^{-1}$ 的水溶液，若电解过程中超电势可忽略不计，假设活度系数均为 1，已知： $\varphi^\ominus(Cd^{2+}, Cd) = -0.402 V$ ， $\varphi^\ominus(Cu^{2+}, Cu) = 0.337 V$ ， $\varphi^\ominus(Cl^-, Cl_2) = 1.360 V$ ， $\varphi^\ominus(O_2, H_2O) = 1.229 V$ 。试问：

- (1) 何种金属先在阴极析出？
- (2) 第二种金属析出时，至少需加多少电压？
- (3) 当第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为多少？
- (4) 事实上 $O_2(g)$ 在石墨上有超电势，若超电势为 0.6V，则阳极上首先应发出什么反应？

6. 若一级反应： $A \rightarrow$ 产物，其初始速率 $r_0 = 1 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$ ，反应进行 1 小时后速率为 $r = 0.25 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$ 。求速率常数 k ，半衰期 $t_{1/2}$ 及初始浓度 $[A]_0$ 。

7. 乙炔 C_2H_2 热分解反应是双分子反应，其临界能为 $190.2 kJ \cdot mol^{-1}$ ，分子直径为 $5 \times 10^{-8} cm$ ，求：

- (1) 800K、 p^\ominus 下在单位时间、单位体积内分子碰撞数 Z ；
- (2) 反应速率常数；
- (3) 初始反应速率。

8. 473K 时，测定氧在某催化剂上的吸附作用，当氧的平衡压力为 101.325 kPa 及 1013.25 kPa 时，每千克催化剂吸附氧的量分别为 $2.5 dm^3$ 和 $4.2 dm^3$ （已经换算至标准状况下的体积），设该吸附作用服从兰缪尔（Langmuir）公式，试计算当氧的吸附量为饱和值的一半时氧的平衡压力为多少？