

# 中国科学技术大学

## 2010 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

□ 不使用计算器

### 一、选择题 (每小题 2 分, 共 70 分)

1. 已知 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为  $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 液体 B 的饱和蒸气压为  $10^5 \text{ Pa}$ , A 和 B 构成理想液体混合物, 当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 B 的物质的量分数为:

- (A) 1/1.5      (B) 1/2      (C) 1/2.5      (D) 1/3

2. 假定某原子的电子态有两个主要能级, 即基态和第一激发态, 能级差为  $1.38 \times 10^{-21} \text{ J}$ , 其余能级可以忽略, 基态是二重简并的。则在 100 K 时, 第一激发态与基态上的原子数之比为:

- (A) 3      (B) 0.184      (C) 1      (D) 0.01

3. 晶体  $\text{CH}_3\text{D}$  中的残余熵  $S_{0,m}$  为:

- (A)  $R \ln 2$       (B)  $(1/2)R \ln 2$       (C)  $(1/3)R \ln 2$       (D)  $R \ln 4$

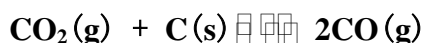
4. 水与苯胺的最高临界熔点温度为  $T_0$  在某工艺中需用水萃取苯胺中的某物质时, 操作的最佳温度应该是:

- (A)  $T > T_0$       (B)  $T < T_0$       (C)  $T = T_0$       (D) 视具体情况而定

5. 下述体系中的组分 B, 选择假想标准态的是

- (A) 混合理想气体中的组分 B      (B) 混合非理想气体中的组分 B  
(C) 理想溶液中的组分 B      (D) 稀溶液中的溶剂

6. 某体系存在  $\text{C}(\text{s}), \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{CO}(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2(\text{g})$  五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该体系的独立组分数  $C$  为:

- (A)  $C=3$       (B)  $C=2$       (C)  $C=1$       (D)  $C=4$

7. 某气体服从状态方程  $pV(1-\beta p) = nRT$ ,  $\beta$  为与气体性质和温度有关的常数。根据相图和相律可知, 该气体在气相区、气液共存区、临界点时的自由度分别为:

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

8. 理想气体在绝热条件下, 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)  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

9. 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)

10. 对物质的量为  $n$  的理想气体,  $(\partial T/\partial p)_S$  应等于:

- (A)  $V/R$     (B)  $V/nR$     (C)  $V/C_V$     (D)  $V/C_p$

11. 纯液体苯在其正常沸点等温汽化, 则:

- (A)  $\Delta_{\text{vap}}U^\ominus = \Delta_{\text{vap}}H^\ominus, \Delta_{\text{vap}}F^\ominus = \Delta_{\text{vap}}G^\ominus, \Delta_{\text{vap}}S^\ominus > 0$   
 (B)  $\Delta_{\text{vap}}U^\ominus < \Delta_{\text{vap}}H^\ominus, \Delta_{\text{vap}}F^\ominus < \Delta_{\text{vap}}G^\ominus, \Delta_{\text{vap}}S^\ominus > 0$   
 (C)  $\Delta_{\text{vap}}U^\ominus > \Delta_{\text{vap}}H^\ominus, \Delta_{\text{vap}}F^\ominus > \Delta_{\text{vap}}G^\ominus, \Delta_{\text{vap}}S^\ominus < 0$   
 (D)  $\Delta_{\text{vap}}U^\ominus < \Delta_{\text{vap}}H^\ominus, \Delta_{\text{vap}}F^\ominus < \Delta_{\text{vap}}G^\ominus, \Delta_{\text{vap}}S^\ominus < 0$

12. 某气体状态方程为  $p = f(V)T$ ,  $f(V)$  仅表示体积的函数, 恒温下该气体的熵随体积  $V$  的增加而:

- (A) 增加    (B) 下降    (C) 不变    (D) 难以确定

13. 单原子分子理想气体的  $C_{V,m} = (3/2)R$ , 温度由  $T_1$  变到  $T_2$  时, 等压过程体系的熵变  $\Delta S_p$  与等容过程熵变  $\Delta S_V$  之比是:

- (A) 1 : 1    (B) 2 : 1    (C) 3 : 5    (D) 5 : 3

14. 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

15. 恒压下, 无非体积功时, 反应  $A \rightarrow B$  温度越高放热越多, 则 A 与 B 相比, A 的:

- (A)  $(\partial S/\partial T)_p$  较大                      (B)  $(\partial H/\partial T)_p$  较小  
 (C)  $\Delta_f H_m^\ominus$  较小                      (D)  $\Delta_f G_m^\ominus$  较大

16. 某只含一种反应物 A 的反应，其速率常数 k 的量纲是  $\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ，其半衰期的表达式是：

(A)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$                       (B)  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$

(C)  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$                       (D)  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

17. 反应  $A + B \rightarrow P$  符合 Arrhenius 公式，当使用催化剂时，其活化能降低了  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在室温 (298K) 下进行反应时，催化剂使其反应速率常数约提高了几倍：

- (A)  $2 \times 10^5$                       (B)  $10^{14}$                       (C) 5000                      (D)  $9 \times 10^{12}$

18. 研究快速可逆反应动力学的最有效、最常用的一种方法是：

- (A) 弛豫法                      (B) 交叉分子束法  
(C) 闪光光解法                      (D) 半衰期法

19. 对于基元反应  $I \cdot + H_2 \rightarrow HI + H \cdot$ ，已知键能  $D_{HI} = 297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $D_{HH} = 435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，该反应正方向的活化能大约是：

- (A)  $435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$                       (B)  $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$                       (C)  $162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$                       (D)  $154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

20. 下面哪个不是过渡态理论的假设要点：

- (A) 不返回假设                      (B) 热平衡分布假设  
(C) 核运动绝热假设                      (D) 有效碰撞假设

21.  $A \rightarrow P_1$  与  $B \rightarrow P_2$  两个反应的活化焓相等，但活化熵相差  $30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，那么室温 (298K) 下其反应速率常数相差几倍：

- (A) 37 倍                      (B) 10 倍                      (C) 90 倍                      (D) 300 倍

22. 铅蓄电池负极反应的交换电流密度，比正极反应的交换电流密度约小两个数量级，这表明：

- (A) 负极反应的恢复平衡的速率小，容易出现极化  
(B) 正极反应的恢复平衡的速率大，容易出现极化  
(C) 负极反应的恢复平衡的速率大，容易出现极化  
(D) 正极反应的恢复平衡的速率小，容易出现极化

23. 对平行反应，催化剂不能改变反应体系的：

- (A) 热力学平衡状态                      (B) 活化能                      (C) 反应机理                      (D) 活化熵

24. BET 吸附等温式的表达式是：

$$(A) \theta = k \cdot p^{1/n}$$

$$(B) \theta = \frac{RT}{a} \ln(A_0 \cdot p)$$

$$(C) \theta = \frac{a \cdot p}{1 + a \cdot p}$$

$$(D) V = V_m \frac{C \cdot p}{(p_s - p)[1 + (c-1)p/p_s]}$$

25. 对反应  $A^{3+} + B^{2-} \rightleftharpoons \{A \cdots B\}^+ \rightarrow P$ , 当向体系中加入惰性支持电解质时, 其反应速率常数将:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 很难确定

26. 当电解池的两极流过一定电流时, 阴极和阳极的电势 (用  $\varphi_c$  和  $\varphi_a$  表示) 将比平衡时的电极电势

- (A) 二者均更正 (B) 二者均更负  
(C)  $\varphi_c$  更负,  $\varphi_a$  更正 (D)  $\varphi_c$  更正,  $\varphi_a$  更负

27. 一定浓度下, 某强电解质溶液的摩尔电导率是  $0.12 \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ , 当向该溶液加入  $2 m^3$  的水时, 其摩尔电导率将

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 很难确定

28. 通过电沉积的方式对溶液中金属离子  $A^{2+}$  和  $B^{2+}$  进行分离, 若要使  $[A^{2+}] \leq 10^{-7} \cdot [B^{2+}]$ , 则要求  $\varphi_B^{2+}|_B - \varphi_A^{2+}|_A$

- (A)  $>0.21 V$  (B)  $\leq 0.21 V$  (C)  $>0.14 V$  (D)  $<-0.14 V$

29. 下列电池中, 哪一个不能用来测量  $H_2O$  的离子积  $K_w$ ?

- (A)  $Pt | H_2 (p = 1 \text{ atm}) | KOH(a_{OH^-}), KCl(a_{Cl^-}) | AgCl | Ag$   
(B)  $Pt | H_2(p^\$) | H^+(a_{H^+}) || OH^-(a_{OH^-}) | H_2(p^\$) | Pt$   
(C)  $Pt | O_2(p^\$) | H^+(a_{H^+}) || OH^-(a_{OH^-}) | O_2(p^\$) | Pt$   
(D)  $Pt | H_2(p^\$) | H_2SO_4(a) | O_2(p^\$) | Pt$

30. 电池的电动势测定中不需要用到的装置或方法是:

- (A) 对消法 (B) Wheatstone 电桥  
(C) 温度计 (D) 标准电池

31. 298K 时, 在  $Pt | H_2 (p = 1 \text{ atm}) | H^+(a_{H^+}) || CuSO_4(a_{CuSO_4}) | Cu(s)$  右边的溶液中加入  $NH_3$ , 电池电动势将:

- (A) 升高 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法确定

32. 对于动电电势（即 $\zeta$ 电势）的描述，下面哪一点不正确：  
 (A)  $\zeta$ 电势表示胶核与溶液本体间的电势差  
 (B)  $\zeta$ 电势的值随外加电解质的浓度增加而变小  
 (C) 当双电层压缩到与溶剂化层叠合时， $\zeta$ 电势为零  
 (D) 当 $\zeta$ 电势还没有降低到零时，就可能观察到溶胶的聚沉现象
33. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶，电解质聚沉能力最强的是：  
 (A)  $\text{MgSO}_4$       (B)  $\text{FeCl}_3$       (C)  $\text{NaCl}$       (D)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
34. 为延长建筑物的寿命和降低成本，最好不用下面那种水来搅拌用于浇注钢筋的混凝土：  
 (A) 河水      (B) 超纯水      (C) 海水      (D) 去离子水
35. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞，今用一金属片焊接在洞外面以堵漏，为了延长铁箱的寿命，选用哪种金属片为好？  
 (A) 镀锡铁      (B) 铁片      (C) 铜片      (D) 锌片

## 二、计算题（共 80 分）

1. (15 分) 5 mol, 400K,  $10 \text{ dm}^3$  的范德华气体，经绝热自由膨胀到  $50 \text{ dm}^3$ 。若  $C_{V,m} = 25.08 + 8.38 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $a = 1.01 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求气体终态的温度 T 和 Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 。
2. (5 分) 一天然大分子化合物在水的表面可铺展成 1 平方米含量为 2 毫克的不溶膜，在  $25^\circ\text{C}$  时此液膜使水的表面张力降低  $0.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，试计算此化合物的分子量。
3. (7 分) 请写出摩尔电导率的定义，电解质的摩尔电导率的大小与哪些因素有关，推导弱酸的摩尔电导率与离解常数以及电离度之间的关系式
4. (7 分) 某药物分解 40% 即失效，若放置在  $3^\circ\text{C}$  的冰箱中，保质期为 2 年。某人购回此新药物，因故在室温下 ( $25^\circ\text{C}$ ) 搁置了两周，试通过计算说明此药是否失效。已知该药物分解的百分数与浓度无关。且分解的活化能为  $E_a = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
5. (8 分) 已知  $\varphi_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag})}^\ominus = 0.2224 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^\ominus = 0.7991 \text{ V}$ ，请设计一个电池反应，求解  $\text{AgCl}$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ ，并写出电池的表达式，两个电极反应的表达式。

6. (8 分) 考虑下述化学反应:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , 在该反应中,  $A \rightarrow B$  的反应速度与  $A$  的浓度成比例,  $B \rightarrow C$  的反应速度与  $B$  的浓度成比例,  $k_1$  和  $k_2$  分别为  $A \rightarrow B$  和  $B \rightarrow C$  的反应速率常数, 且  $k_2 \gg k_1$ 。反应开始时仅有初始浓度为  $x_0$  的  $A$  存在,  $B$  和  $C$  完全不存在。请回答下述问题:

(1) 时间  $t$  时  $A$  的浓度为  $x$ , 请用  $x_0$ ,  $k_1$ , 和  $t$  来表示  $x$

(2) 反应稳定进行时,  $B$  的浓度时间变化很小可以忽略。请用  $x_0$ ,  $k_1$  和  $t$  表达  $C$  的浓度  $z$ 。

(3) 300 K 反应时,  $A$  的浓度到达  $0.50x_0$  时, 花了  $t_{300K}$  分钟。320 K 时到达  $0.5x_0$  时, 用了  $t_{320K}$  分钟, 请使用  $t_{300K}$ ,  $t_{320K}$  以及气体常数  $R$  来表示该反应的活化能 ( $E_a$ )。

7. (10 分) 将 1.1 g  $\text{NOBr}$  放入  $-55^\circ\text{C}$  抽真空的  $1 \text{ dm}^3$  容器中, 加热容器至  $25^\circ\text{C}$ , 此时容器内均为气态物质, 测得其压力为  $3.24 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 其中存在着以下的化学平衡:



若将容器内的气体视为理想气体, 求上述反应在  $25^\circ\text{C}$  时的标准吉布斯自由能变化值  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。已知原子的摩尔质量数据如下:

$$\text{N} : 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \text{O} : 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \text{Br} : 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8. (10 分) 298 K 时, 有一浓度为  $x_B$  的稀水溶液, 测得渗透压为  $1.38 \times 10^6 \text{ Pa}$ , 试求:

(1) 该溶液中物质  $B$  的浓度  $x_B$  为多少?

(2) 该溶液的沸点升高值为多少?

(3) 从大量的该溶液中取出 1 mol 水来放到纯水中, 需做功多少?

已知水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 纯水的正常沸点为 373 K。

9. (10 分) 当  $\text{Cl}_2$  第一转动激发态和第一振动激发态的能量均等于  $kT$  时, 转动和振动对配分函数变得很重要, 分别计算此时的温度。已知  $\text{Cl}_2$  的核间距为  $1.988 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 摩尔质量为  $35.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Theta_v = 801.3 \text{ K}$ ,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$