

中国科学院研究生院  
2007 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  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

一、是非题（每小题 1 分，共 10 分）（判断下列各题是否正确，正确用“√”表示，错误用“×”表示）

1. 由理想气体混合物组成的体系属于独立子体系。
2. 若电池反应  $\frac{1}{2}H_2(p_{H_2}) + \frac{1}{2}Cl_2(p_{H_2}) = H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$  的标准电动势为  $E^\theta$ ，则电池反应  $H_2(p_{H_2}) + Cl_2(p_{H_2}) = 2H^+(a_{H^+}) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$  的标准电动势为  $2E^\theta$ 。
3. 反应级数一定是简单的正整数。
4. 体系的同一状态不能具有不同的体积。
5. 某理想气体进行绝热自由膨胀，其热力学能的变化  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。
6. 在封闭体系内发生任何绝热过程的  $\Delta S$  一定大于零。
7. 多相多组分系统达到相平衡时，每个组分在各相的化学势相等。
8. 对于一理想溶液， $\mu_A < \mu_A^*$ 。
9.  $\Delta_c H_m^\theta(C_2H_5OH, g) = \Delta_c H_m^\theta(C_2H_5OH, l) + \Delta_{vap} H_m^\theta(C_2H_5OH)$
10. 粒子的半径大于入射光波长时可观察到丁铎尔效应。

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. “封闭系统恒压过程中系统吸收的热量  $Q_p$  等于其焓的增量  $\Delta H$ ”，这种说法  
(A) 正确； (B) 需加无非体积功的条件；

- (C) 需加可逆过程的条件; (D) 需加可逆过程和非体积功的条件;
2. 下列过程中系统的  $\Delta G \neq 0$  的是:
- (A) 水在  $0^\circ\text{C}$ 、常压下结成冰; (B) 水在其正常沸点汽化  
(C)  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$   
(D)  $100^\circ\text{C}$ 、大气压下液态水向真空蒸发为同温同压下的气态水
3. 理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 绝热可逆膨胀, (2) 多方膨胀, 达到同一终态体积  $V_2$ , 则熵变  $\Delta S_{(1)}$  和  $\Delta S_{(2)}$  之间的关系为
- (A)  $\Delta S_{(1)} > \Delta S_{(2)}$  (B)  $\Delta S_{(1)} < \Delta S_{(2)}$   
(C)  $\Delta S_{(1)} = \Delta S_{(2)}$  (D)  $\Delta S_{(1)}$  与  $\Delta S_{(2)}$  无确定关系
4. 对于反应物和生成物都是理想气体的化学反应, 其  $\Delta H$  与  $\Delta U$  的关系如何?
- (A)  $\Delta H > \Delta U$  (B)  $\Delta H < \Delta U$  (C)  $\Delta H = \Delta U$  (D) 不能确定
5. 质量分数为 0.58% 的 NaCl 水溶液的沸点接近于下列哪个溶液的沸点?
- (A)  $m_B = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的蔗糖水溶液; (B) 0.58% 的葡萄糖水溶液  
(C)  $m_B = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的葡萄糖水溶液; (D) 0.58% 的蔗糖水溶液
6. 气体反应  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , 设各气体皆为实际气体, 此反应的  $\Delta_r G_m$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  与体系总压有何关系?
- (A)  $\Delta_r G_m$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  皆与体系总压无关 (B)  $\Delta_r G_m$  和  $\Delta_r G_m^\theta$  皆与体系总压有关  
(C)  $\Delta_r G_m$  与体系总压有关,  $\Delta_r G_m^\theta$  与总压无关  
(D)  $\Delta_r G_m$  与体系总压无关,  $\Delta_r G_m^\theta$  与总压有关
7. 在  $732 \text{ K}$  时, 反应  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$  的  $\Delta_r G_m^\theta$  为  $-20.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r H_m^\theta$  为  $154 \text{ kJ/mol}$ , 则反应的  $\Delta_r S_m^\theta$  为:
- (A)  $239 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  (B)  $0.239 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  (C)  $182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  (D)  $0.182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
8. 下列说法中, 哪一种比较准确?  
相律可应用于
- (A) 封闭体系 (B) 开放体系  
(C) 非平衡开放体系 (D) 已达平衡的多相开放体系
9.  $\text{CuSO}_4$  与水可生成  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  三种水合物, 则在一定压力下和  $\text{CuSO}_4$  水溶液及冰共存的含水盐有:
- (A) 3 种 (B) 2 种  
(C) 1 种 (D) 不可能有共存的含水盐
10. 下面哪组热力学性质的配分函数表达式与体系中粒子的可别与否无关:
- (A)  $S$ 、 $G$ 、 $A$ 、 $C_V$  (B)  $U$ 、 $H$ 、 $P$ 、 $C_V$   
(C)  $G$ 、 $A$ 、 $H$ 、 $U$  (D)  $S$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $G$

11. 当熵值  $S$  增大  $1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 体系的微观态数  $\Omega$  增大的倍数为:  
 (A)  $6.02 \times 10^{23}$  倍 (B)  $\exp(6.02 \times 10^{23})$  倍  
 (C)  $\exp[(1/1.38) \times 10^{23}]$  倍 (D)  $(1/1.38) \times 10^{23}$  倍
12. 破坏臭氧的反应机理为:  

$$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$$

$$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$$
 在此反应机理中, NO 是  
 (A) 总反应的产物 (B) 总反应的反应物 (C) 催化剂 (D) 上述都不是
13. 在化学反应动力学中, 质量作用定律只适用于  
 (A) 反应级数为正整数的反应 (B) 基元反应  
 (C) 恒温、恒容反应 (D) 理想气体反应
14. 在光化反应中, 光所起的主要作用是:  
 (A) 催化作用 (B) 增加体系的吉氏自由能  
 (C) 活化反应物分子 (D) 增加传递能量的速度
15. 对峙反应  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ ; 加入正催化剂后, 那么:  
 (A)  $k_1$  增大,  $k_{-1}$  增大,  $k_1/k_{-1}$  增大  
 (B)  $k_1$  增大,  $k_{-1}$  减小,  $k_1/k_{-1}$  增大  
 (C)  $k_1$  增大,  $k_{-1}$  增大,  $k_1/k_{-1}$  不变  
 (D)  $k_1$  增大,  $k_{-1}$  增大,  $k_1/k_{-1}$  减少
16. 下列哪一对电解质溶液, 可用界面移动法测量离子迁移数:  
 (A) HCl 与  $\text{CuCl}_2$  (B) HCl 与  $\text{CdSO}_4$   
 (C) HCl 与  $\text{CuSO}_4$  (D) KOH 与  $\text{CdCl}_2$
17. 已知  $18^\circ\text{C}$  时  $\Lambda_m^\infty[(1/2)\text{Ba}(\text{OH})_2]$ ,  $\Lambda_m^\infty[(1/2)\text{BaCl}_2]$  和  $\Lambda_m^\infty[\text{NH}_4\text{Cl}]$  分别为  $0.02288$ 、 $0.01203$  和  $0.01298 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\Lambda_m^\infty[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$  为:  
 (A)  $0.01841$ ; (B)  $0.02193$ ; (C)  $0.02383$ ; (D)  $0.03681$
18. 下列叙述不正确的是:  
 (A) 原电池中电势高的极为正极, 电势低的极为负极  
 (B) 发生氧化反应的电极称为阳极, 发生还原反应的电极称为阴极  
 (C) 电解池中阳极与电源正极相联, 阴极与电源负极相联  
 (D) 原电池中正极是阳极, 负极是阴极
19. 在  $298 \text{ K}$  时, 电池  $\text{Ag} | \text{Ag} (a_-) | \text{Ag} (a_+) | \text{Ag}$  的电动势  $E$  为正值, 必有:  
 (A)  $a_- > a_+$ ,  $E^\theta > 0$  (B)  $a_- = a_+$ ,  $E^\theta > 0$   
 (C)  $a_- < a_+$ ,  $E^\theta = 0$  (D)  $a_- > a_+$ ,  $E^\theta = 0$
20. 已知  $\phi^\theta(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402 \text{ V}$ , 电流密度为  $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  时, 氢在镉电极上的超电势约

- 1V, 当以镉为阴极电解  $\text{CdSO}_4$  溶液[  $(\text{Cd})=1$  ], 下列叙述正确的是:  
 (A) 在阴极析出氢气; (B) 在阴极析出镉;  
 (C) 氢和镉同时析出; (D) 当  $(\text{H}^+)=1$  时在阴极析出氢气
21.  $0.5\text{ F}$  的电量通过硫酸铜溶液后, 在阴极上质量增加多少克? (铜的原子量为 64)  
 (A) 16 (B) 32 (C) 64 (D) 80
22. 溶胶的基本特性之一是:  
 (A) 热力学上和动力学上皆属于稳定体系  
 (B) 热力学上和动力学上皆属不稳定体系  
 (C) 热力学上不稳定而动力学上稳定体系  
 (D) 热力学上稳定而动力学上不稳定体系
23. 均匀的牛奶是悬浮液, 从其中沉淀脂肪和蛋白质的方法是:  
 (A) 加入一些酒精 (B) 将牛奶静置  
 (C) 过滤 (D) 加入酸
24. 将大分子电解质  $\text{NaR}$  的水溶液用半透膜和水隔开, 达到 Donnan 平衡时, 膜外水的 pH  
 (A) 大于 7 (B) 小于 7 (C) 等于 7 (D) 不能确定
25. 下列判断正确的是:  
 (A) 任一循环过程  $\Delta S_{\text{体}}=0$ ,  $\Delta S_{\text{环}}=0$ ;  
 (B) 可逆循环过程  $\Delta S_{\text{体}}=0$ ,  $\Delta S_{\text{环}}=0$ ;  
 (C) 不可逆循环过程  $\Delta S_{\text{体}}>0$ ,  $\Delta S_{\text{环}}>0$ ,  $\Delta S_{\text{总}}>0$ ;  
 (D) 不可逆循环过程  $\Delta S_{\text{体}}=0$ ,  $\Delta S_{\text{环}}>0$ ,  $\Delta S_{\text{总}}>0$ ;  
 (E) 不可逆循环过程  $\Delta S_{\text{体}}=0$ ,  $\Delta S_{\text{环}}=0$ ,  $\Delta S_{\text{总}}=0$ 。
26. 在  $1000\text{ K}$  时气相反应  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  的平衡常数  $K^\theta=0.8$ , 当各物质分压都为  $80\text{ kPa}$  时, 反应的  $\Delta G$  为:  
 (A)  $\Delta_r G_m < 0$  (B)  $\Delta_r G_m > 0$  (C)  $\Delta_r G_m = 0$   
 (D)  $\Delta_r G_m < \Delta_r G_m^\theta$  (E)  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta$
27. 对于两个一级反应构成的连串反应:  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ , 下列说法中正确的是:  
 (A) A, B, C 各物质的浓度变化均服从一级动力学规律  
 (B) 反应时间越长, 产物 B 的浓度也越大  
 (C) 该反应中肯定有一速控步骤  
 (D) 如果  $k_1 \gg k_2$  时, 则 C 的生成速度由  $k_2$  决定  
 (E) 如果  $k_1 \ll k_2$  时,  $dc_B/dt=0$
28. 浓度为  $m$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液, 下列关系式中, 正确的是:  
 (A)  $a_{\pm} = m/m^\theta$  (B)  $a_{\pm} = \pm m/m^\theta$

$$(C) a = \quad (m/m^0) \quad (D) a_+ = \quad m/m^0 \quad (E) a = \quad m/m^0$$

### 三、计算与简答（共80分）

1、（5分）两只容积相等的烧瓶装有氮气，烧瓶之间有细管相通。若两只烧瓶都浸在100℃的沸水中，瓶内气体的压力为0.06 MPa。若一只烧瓶浸在0℃的冰水混合物中，另一只仍然浸在沸水中，试求此时瓶内气体的压力。

2、（6分）固态的硫化铵按下式分解并建立平衡



在25.1℃时，与固态硫化铵成平衡的气体总压是66.7 kPa。设当固态的硫化铵在一密闭的容器中分解时，其中已有压力为45.6 kPa 的硫化氢存在，计算平衡时各气体的分压。

3、（5分）什么叫理想稀溶液？理想稀溶液模型的微观特征是什么？

4、（7分）已知 100℃时水的表面张力为  $58.85\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假设在 100℃的水中存在一个半径为  $0.1 \mu\text{m}$  的小气泡和在 100℃的空气中存在一个半径为  $0.1 \mu\text{m}$  的小液滴。试求它们所承受的附加压力各为多少，附加压力的方向指向何处？

5、（6分）373 K 时，水的表面张力为  $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为  $958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，问直径为  $1 \times 10^{-7} \text{ m}$  的气泡内（即球形凹面上），在 373 K 时的水蒸气压力为多少？在 101.325 kPa 外压下，能否从 373 K 的水中蒸发出直径为  $1 \times 10^{-7} \text{ m}$  的蒸汽泡？

6、（8分）在两个电池中： $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ 大气}) | \text{S} || 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ ，其中 S 分别为（a）某磷酸盐缓冲溶液，设其 pH 为 6.86，（b）未知  $\text{pH}_x$  的溶液。在 25℃时的 E 分别为（a）740.9 毫伏，（b）609.7 毫伏。求  $\text{pH}_x$ 。

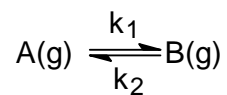
7、（11分）苯的正常沸点为 80.15℃，它在 10℃时的蒸气压力为 5966.2 Pa，求：

- （1）298.2 K 时，液态苯变为气态苯的标准生成吉布斯函数之差；
- （2）298.2 K 时，下列平衡  $\text{C}_6\text{H}_{6(l)} = \text{C}_6\text{H}_{6(g)}$  的平衡常数。

8、（16分）利用维利方程  $pV_m = RT + bp$  ( $b = 2.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

- （1）当 1mol  $\text{H}_2$  在 298 K、 $10 \times p^\theta$  下，反抗恒外压  $p^\theta$  等温膨胀，求所做的功。
- （2）如果  $\text{H}_2$  为理想气体，经历上述过程做功多少？试与（1）比较，并解释原因。
- （3）计算过程的（1）的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ 。
- （4）求该气体的  $C_p - C_v$  值。

9、（16分）恒定体积的反应器中进行下列反应：



在 300 K 时  $k_1 = 0.2 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.005 \text{ min}^{-1}$ 。温度增加 10 K, 正、逆反应的  $k$  分别为原  $k$  的 2 及 2.8 倍。求 300 K 时:

- (1) 反应的平衡常数;
- (2) 正、逆反应的活化能  $E_{a1}$  和  $E_{a2}$  及反应热效应;
- (3) 若反应容器中开始时只有 A, 其初始压力  $P = 150 \text{ kPa}$ , 问达到平衡时体系中 A、B 各占多少?
- (4) 若反应容器中开始时只有 A, 其初始压力  $P = 150 \text{ kPa}$ , 要使体系中  $P_A = 10 \text{ kPa}$ , 须经过多长时间?