

四川大学

2018 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 60 分，答案必须写在答题纸上）

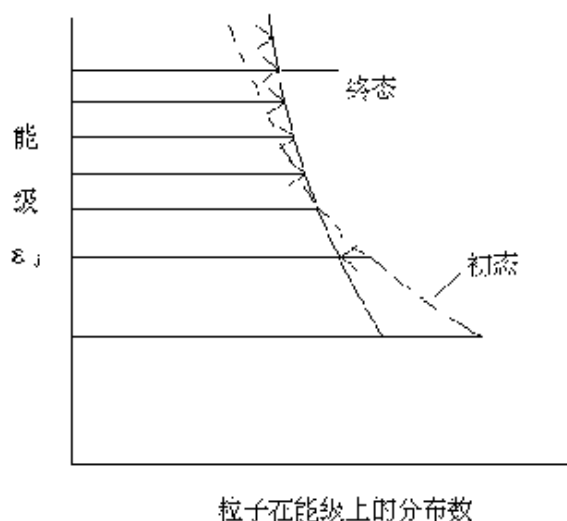
1、从统计热力学的观点看，该图表示（ ）

(A) 体系吸热

(B) 体系放热

(C) 体系对环境作功

(D) 环境对体系作功



2、已知 1mol HCl 的无限稀释溶液与 1mol NaOH 的无限稀释溶液在恒温恒压下完全反应，热效应 $\Delta_r H_m^\theta = -55.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，则 1mol HNO₃ 的无限稀释溶液与 1mol KOH 的无限稀释溶液在恒温恒压下完全反应的热效应 $\Delta_r H_m^\theta$ 为（ ）

(A) $> -55.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

(B) $< -55.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

(C) $= -55.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

(D) 不能确定

3、理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力，则其终态的温度、体积和体系的焓变必定是（ ）

(A) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}$ ， $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$ ， $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$

(B) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ， $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$ ， $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$

(C) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ， $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$ ， $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$

(D) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ， $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$ ， $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$

4、已知均相纯物质的平衡稳定条件为 $(\partial p/\partial V)_T < 0$, 则任一物质绝热可逆膨胀后压力必()
(A)升高 (B)降低 (C)不变 (D)不确定

5、273 K, $0.5 \times 101.3 \text{ kPa}$ 时, 水的化学势比冰的化学势 ()
(A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较

6、沸点升高,说明在溶剂中加入非挥发性溶质后,该溶剂的化学势比纯溶剂的化学势()
(A) 升高 (B) 降低 (C) 相等 (D) 不确定

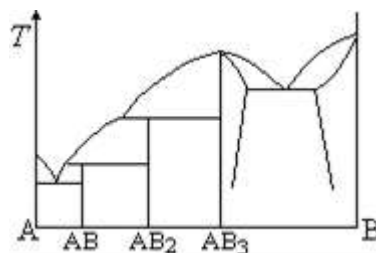
7、液体 A 与 B 混合形成非理想混合物, 当 A 与 B 分子之间作用力大于同种分子之间作用力时, 该混合物对拉乌尔定律而言 ()
(A) 产生正偏差 ; (B) 产生负偏差 ;
(C) 不产生偏差 ; (D) 无法确定 。

8、关于标准态的选择, 下列说法中错误的是 ()
(1) 溶质选取不同的标准态, 溶质的化学势也不同 ;
(2) 实际气体与理想气体选取的标准态相同 ;
(3) 液态理想混合物与液体非理想混合物选取的标准态相同 ;
(4) 实际稀溶液的溶质, 选取不同的标准态, 得到得活度与活度系数也不同 ;
(5) 纯液体与其蒸气选择的标准态相同 。
(A) (1)(4) (B) (1)(5) (C) (2)(3) (D) (4)(5)

9、甲、乙、丙三个小孩共吃一支冰棍, 三人约定: (1)各吃质量的三分之一; (2)只准吸, 不准咬; (3)按年龄由小到大顺序先后吃。结果, 乙认为这只冰棍没有放糖, 甲则认为这冰棍非常甜, 丙认为他俩看法太绝对化。则三人年龄 ()
(A) 甲最大, 乙最小 ; (B) 甲最小, 乙最大 ;
(C) 丙最大, 甲最小 ; (D) 丙最小, 乙最大 。

10、有一形成不稳定化合物的双组分 A 与 B 凝聚体系, 系统的组成刚巧与不稳定化合物的组成相同, 当其从液态冷却到不相称熔点, 系统内建立如下平衡:
液相 + $A(s) = A_xB_y$ (不稳定化合物)
如果在此时系统由外界吸取热时, 则上述的平衡将()
(A) 向左移动 ; (B) 向右移动 ; (C) 不移动 ; (D) 无法判定 。

11、如图 A 与 B 是两组分恒压下固相部分互溶凝聚体系相图, 有几个两固相平衡区()
(A) 1 个 ;
(B) 2 个 ;
(C) 3 个 ;
(D) 4 个 。



12、25°C时反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r G_m^\ominus = -33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, 在 25°C、101325Pa 下, 将 1mol N_2 、3mol H_2 和 2mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 混合, 则反应 ()

- (A)正向自发进行; (B)逆向自发进行;
(C)系统处于平衡; (D)无反应发生。

13、下列叙述中不正确的是 ()

- (A) 标准平衡常数仅是温度的函数 ;
(B) 催化剂不能改变平衡常数的大小 ;
(C) 平衡常数发生变化, 化学平衡必定发生移动, 达到新的平衡 ;
(D) 化学平衡发生新的移动, 平衡常数必发生变化 。

14、一个体积为 V 、粒子质量为 m 的离域子体系, 其最低平动能级和其相邻能级的间隔是()

- (A) $h^2/(8mV^{2/3})$ (B) $3h^2/(8mV^{2/3})$ (C) $4h^2/(8mV^{2/3})$ (D) $9h^2/(8mV^{2/3})$

15、300 K 时, 分布在 $J=1$ 转动能级上的分子数是 $J=0$ 能级上分子数的 $3\exp(-0.1)$ 倍, 则分子转动特征温度是()

- (A) 10 K (B) 15 K (C) 30 K (D) 300 K

16、某电池在 298K、 p^\ominus 的压力下, 可逆放电的热效应为 $Q_r = -100 \text{ J}$, 则该电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值 ()

- (A) = 100 J (B) = -100 J (C) >100 J (D) < -100 J

17、德拜-休克尔为了推导出"极限定律", 作了一些基本假定。下列假定不在他们的假定之列的是 ()

- (A) 溶液中导电的是离子而不是分子
(B) 任何浓度的强电解质都是完全电离的
(C) 离子之间以静电力相互作用, 其间的吸引能大于它们的热运动能
(D) 在稀溶液中离子是刚性的圆球形点电荷, 不极化

18、下列电池的电动势与氯离子活度无关的是 ()

- (A) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$; (B) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$;
(C) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$; (D) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{p}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$ 。

19、对于给定离子 B, 应当满足下列条件中的哪几个, 才能使离子的摩尔电导率 $\Lambda_{m,B}$ 和离子淌度 U_B 为常数 ()

(a) 强电解质溶液；(b) 无限稀释溶液；(c) 一定温度下；(d) 一定溶剂下；(e) 一定的共存离子。

(A) a, b, c, d

(B) a, b, c, d, e

(C) b, c, d

(D) b, c, d, e

20、电解混合电解液时，有一种电解质可以首先析出，它的分解电压等于下列差值中的哪一个？式中 $\phi_{平}$ ， $\phi_{阴}$ 和 $\phi_{阳}$ 分别代表电极的可逆电极电势和阴、阳极的实际析出电势。

()

(A) $\phi_{平, 阳} - \phi_{平, 阴}$

(B) $\phi_{阳} + \phi_{阴}$

(C) $\phi_{阳}(\text{最小}) - \phi_{阴}(\text{最大})$

(D) $\phi_{阳}(\text{最大}) - \phi_{阴}(\text{最小})$

21、 j 代表电池的电流密度， j_0 代表电极的交换电流密度，以下关系式中哪个反映了常用参比电极的工作特性？()

(A) $|j| \gg j_0$

(B) $|j| \ll j_0$

(C) $|j| = j_0 \neq 0$

(D) $|j| = j_0 = 0$

22、25°C 电极的反应为 $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ，其标准电极电势为 0.68V，而 $\phi^\ominus(OH, H_2O/O_2) = 0.401V$ ，则电极反应为 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ 的电极，在 25°C 时的标准电极电势 ϕ^\ominus 为 ()

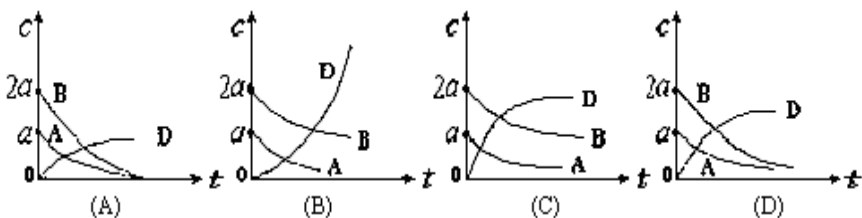
(A) 0.2576V

(B) 0.279V

(C) 1.081V

(D) 1.778V

23、基元反应 $A + B \rightarrow 2D$ ，A 与 B 的起始浓度分别为 a 和 $2a$ ，D 为 0，则体系各物质浓度随时间变化示意曲线为 ()



24、相同分子 B 反应，其单位时间，单位体积内的碰撞数为 ()

式中 L 是阿伏伽德罗常数， N_B 是 B 分子的数密度。

(A) $2d_B^2(\pi RT / M_B)^{1/2}$

(B) $1/2 d_B^2 (\pi RT / M_B)^{1/2}$

(C) $2N_B^2 d_B^2 (\pi RT / M_B)^{1/2}$

(D) $4LN_B^2 d_B^2 (\pi RT / M_B)^{1/2}$

25、胶束的出现标志着表面活性剂的 ()

(A) 降低表面张力的作用下降；

(B) 溶解已达到饱和；

(C) 分子间作用超过它与溶剂的作用；

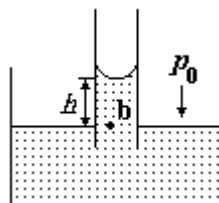
(D) 分子远未排满溶液表面。

26、兰缪尔吸附等温式所基于的假设是 ()

- (A)理想的气体行为
- (B)平整的固体表面
- (C)吸附热为一常数, 不随吸附过程变化
- (D)吸附与脱附的活化能均为零

27、如图所示, 一支玻璃毛细管插入水中, 有一段水柱, 水柱内 b 处的压力 p_b 为 ()

- (A) $p_b = p_0$;
- (B) $p_b = p_0 + \rho gh$;
- (C) $p_b = p_0 - \rho gh$;
- (D) $p_b = \rho gh$ 。



28、多孔固体表面易吸附水蒸气, 而不易吸附氧气、氮气, 主要原因是 ()

- (A) 水蒸气分子量比 O_2 、 N_2 小 ;
- (B) 水蒸气分子的极性比 O_2 、 N_2 要大 ;
- (C) 水蒸气的凝聚温度比 O_2 、 N_2 高;
- (D) 水蒸气在空气中含量比 O_2 、 N_2 要少 。

29、在 $Fe(OH)_3$ 、 As_2S_3 、 $Al(OH)_3$ 和 AgI (含过量 $AgNO_3$)四种溶胶中, 有一种不能与其它溶胶混合, 否则会引起聚沉。该种溶胶是 ()

- (A) $Fe(OH)_3$;
- (B) As_2S_3 ;
- (C) $Al(OH)_3$;
- (D) AgI (含过量 $AgNO_3$) 。

30、一般天然水中含有 SiO_2 等杂质, 用明矾 $[K_3Al(SO_4)_3]$ 可以净化, 它的主要原理是 ()

- (A) 电解质对溶胶的聚沉作用
- (B) 溶胶的相互聚沉作用
- (C) 改变了水中的 pH 值
- (D) 电解质的电离作用

二、计算和证明题 (每小题 9 分, 共 90 分)

1、(本题 8 分)在 373K 时, 将 100 dm^3 压力为 50.0 kPa 的 $H_2O(g)$, 第一步等温可逆压缩至压力为 100.0 kPa, 第二步等温、等压压缩至终态体积为 10 dm^3 , 求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。已知 $H_2O(l)$ 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。设 $H_2O(g)$ 为理想气体, $H_2O(l)$ 的体积可以忽略。

2、(本题 10 分)在 $T=473.15 \text{ K}$, $p=1013.25 \text{ kPa}$ 时, 设 NH_3 气服从范德华方程式, 范德华气体常数 $a=0.423 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b=3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, 求 NH_3 的逸度为多少?

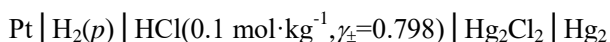
3、(本题 12 分)NaCl—H₂O 二组分体系的低共熔点为 -21.1℃, 此时冰、NaCl 2H₂O(s) 和浓度为 22.3%(重量百分数)的 NaCl 水溶液平衡共存, 在 -9℃时有一不相合熔点, 在该熔点温度时, 不稳定化合物 NaCl 2H₂O 分解成无水 NaCl 和 27% 的 NaCl 水溶液, 已知无水 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响不大(当温度升高时, 溶解度略有增加)。

- (1) 请绘制相图, 并指出图中线、面的意义;
- (2) 若在冰水平衡体系中加入固体 NaCl 作致冷剂可获得最低温度是几度?
- (3) 若有 1000g 28% 的 NaCl 溶液, 由 160℃冷到 -10℃, 问此过程中最多能析出多少纯 NaCl ?

4、(本题 10 分) 对于纯物质的理想气体, 请证明:

$$H = NkT^2(\partial \ln q / \partial T)_p$$

5、(本题 12 分)298 K 时, 有下列电池:



已知 $E^\ominus = 0.268 \text{ V}$, 假定氢气遵从维里方程

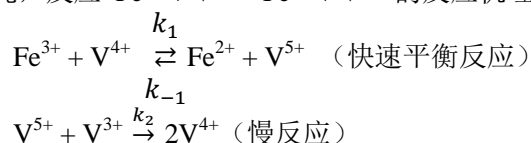
$$pV_m/RT = 1 + bp \quad (p \text{ 以 Pa 为单位, } b = 5.30 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1})$$

- (1) 写出电池反应
- (2) 计算 298 K 时氢气压力为 p^\ominus 时的电动势 (在此低压下, 氢气视为理想气体)
- (3) 计算 298 K 时氢气压力为 $500p^\ominus$ 时的电动势
- (4) 计算 298 K 时 Hg_2Cl_2 的活度积 K_a (已知 $\phi^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.788 \text{ V}$)

6、(本题 10 分)298 K, p^\ominus 时, 以 Pt 为阴极, C(石墨)为阳极, 电解含 $\text{CdCl}_2(0.01 \text{ mol kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol kg}^{-1})$ 的水溶液, 若电解过程中超电势可忽略不计。(设活度系数均为 1, 已知 $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$) (不考虑水解) 试问:

- (1) 何种金属先在阴极析出?
- (2) 第二种金属析出时, 至少须加多少电压?
- (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若干?
- (4) 事实上 $\text{O}_2(\text{g})$ 在石墨上是有超电势的, 若设超电势为 0.6 V , 则阳极上首先应发生什么反应?

7、(本题 8 分)经研究, 反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{4+}$ 的反应机理为:



- (1) 推导出正向总反应的速率方程;

(2) 如果第一步的 $\Delta H_m = -20.92 \text{ kJ mol}^{-1}$, 总的表观活化能 $E_a = 50.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。求第二步的活化能 E_2 ;

(3) 对于第二步的逆向反应, 25°C , 如果 $k_2 = 0.01 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 根据过渡状态理论, 与频率因子相应的数值按 $10^{13} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 计算, 活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m^\theta(p^\theta) = -20.92 \text{ J K}^{-1}$, 计算其活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m^\theta(p^\theta)$ 。

8、(本题 8 分)在 293K 时, 已知水的表面张力 $\gamma = 0.07275 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 水的摩尔质量 $M = 0.018 \text{ kg mol}^{-1}$, 密度 $\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, 水在 273 K 时的饱和蒸汽压为 610.5 Pa , 设在 $273 \sim 293\text{K}$ 温度区间内, 水的摩尔汽化焓与温度无关, $\Delta_{\text{vap}} H_m = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试计算在 293K 时, 半径为 $R' = 1.0 \text{ nm}$ 的水滴上方的饱和蒸汽压。

9、(本题 12 分)有一平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1, E_{a,1}} B \\ \xrightarrow{k_2, E_{a,2}} C \end{cases}$, 1000K 时, $k_1 = 4.65 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 3.74 \text{ min}^{-1}$,

并已知反应的活化能 $E_{a,1} = 20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a,2} = 26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试计算:

(1) 反应物 A 转化 90% 所需时间;

(2) 反应物 A 的半衰期;

(3) 产物 B 和 C 的浓度比;

(4) 总反应的表观活化能;

(5) 若反应物 A 的初始浓度 $[A]_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 求 0.1 min 后产物 B 的浓度。