

中国科学院大学

2020 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（甲）

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. 可以使用不具有储存及编程功能的计算器。

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 19 分) (判断下列各题是否正确，正确用“√”表示，错误用“×”表示)

1. 处于相同温度下的 H_2 ， O_2 和 CO_2 三种气体，根均方速率最大的是 CO_2 。
2. 两种不同的理想气体，它们的平均平动能相同，密度也相同，但是它们的压力不一定相同。
3. 理想气体的混合物不属于独立粒子体系。
4. 对于定域粒子体系和离域粒子体系，热力学函数 U 与分子配分函数的关系式相同。
5. 亨利定律只适用于稀溶液中的溶剂。
6. 理想溶液中某组分的偏摩尔体积等于其纯组分的摩尔体积。
7. 催化剂可以改变反应的活化能和活化熵，所以有时发现同一反应在不同的催化剂上反应，其活化能相差不大，而活化熵的改变导致反应速率相差很大。
8. 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。
9. 在任何两相界面上的表面层都具有某些特殊性质，对于单组分系统和多组分系统，这种特性主要源于同一物质在不同相中的密度不同。
10. 曲面施于液体的附加压力随曲率而变，所以不同曲率的曲面所包围的液体的状态并不相同。

11. 对于理想气体反应，式 $\left[\frac{\partial \ln K_c^\theta}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r U_m^\theta}{RT^2}$ 成立。

12. 当体系状态一定时，若选取的标准态不同，各物质的标准态化学势不同，则等温反应的 $\Delta_r G_m$ 也不同。
13. 一台实际热机在 120 °C 和 30 °C 的两热源之间工作，若希望该热机做功 1000 J，则该热机从高温热源吸热必为 4367 J。
14. 300 K 时，5 mol 理想气体从 10 升恒温可逆膨胀至 100 升，体系熵变为 ΔS_1 ，在 100 K 时重复上述过程，体系熵变为 ΔS_2 ， $\Delta S_1 = \Delta S_2$ 。
15. 原电池放电时，电解液中的阴离子向负极迁移，阳离子向正极迁移。
16. 强电解质的摩尔电导率与浓度无关，弱电解质的摩尔电导率随浓度增大而降低。
17. 通常所见的三相共存的水不一定处于三相点。
18. 只有在定压条件下，二组分形成的恒沸混合物才有恒定的组成。
19. 若 A、B 二组分混合物的 T - x 图上有最低点，则该混合物对拉乌尔定律产生最大正偏差。

二、单项选择题 (每小题 2 分，共 54 分)

1. 放射性元素都有半衰期，其值是：

(A) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (B) $t_{1/2} = \frac{2}{kc_0}$ (C) $t_{1/2} = \frac{2}{k}$ (D) $t_{1/2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(kc_0^2)}$
2. 恒温恒压下，在 A 与 B 组成的均相体系当中，若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加时，则 B 的偏摩尔体积将如何变化：

(A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不一定
3. 理想气体经自由膨胀过程，其 ΔG ：

(A) 大于 0 (B) 小于 0
(C) 等于 0 (D) 无 p、V、T 数据，不能估计其符号
4. $pV_m/RT = Z$ ，当 $Z > 1$ 时，表示实际气体具有的性质是：

(A) 容易压缩 (B) 不容易压缩 (C) 容易液化 (D) 不容易液化
5. A 与 B 组成理想液态混合物，气相为理想气体。若 $[(\partial \ln p / p^0) / \partial y_A]_T < 0$ ，即气相中 A 组分增加 dy_A ，总压 p 降低，则下列结论中正确的是：

(A) 气相中 A 组分浓度小于液相中 A 组分浓度
(B) 气相中 A 组分浓度大于液相中 A 组分浓度
(C) 气相中 A 组分浓度等于液相中 A 组分浓度
(D) 上述结论都不对
6. 对于反应 $H_2O(g) + CO(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ ，下列哪些因素变化不影响其转化率：

(A) 升高温度 (B) 通入 H_2 气
(C) 降低温度同时增加压力 (D) 通入惰性气体

7. 理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 ΔG_r^θ 与温度 T 的关系为 $\Delta G_r^\theta = -21660 + 52.92T$, 若要使反应的平衡常数 $K^\theta > 1$, 则应控制反应温度:
- (A) 必须低于 409.3°C (B) 必须高于 409.3°C
 (C) 必须低于 409.3K (D) 必须高于 409.3K
8. 无限稀释时, 在相同温度、相同浓度、相同电位梯度条件下, $\text{HCl}(1)$ 与 $\text{KCl}(2)$ 两种溶液中 Cl^- 的迁移数 t 及迁移速率 r 之间关系正确的是:
- (A) $r_1 = r_2$ (B) $r_1 > r_2$ (C) $t_1 = t_2$ (D) $t_1 > t_2$
9. 在 Langmuir 吸附等温式中, 当 $p \rightarrow 0$ 时, 在每克吸附剂上吸附质的量正比于:
- (A) p^2 (B) p (C) $1/p$ (D) p^0
10. 在统计热力学中, 等几率假设的正确叙述为:
- (A) N 、 V 、 U 给定的体系中, 每一个可能的微观状态出现的几率相同
 (B) N 、 V 、 U 给定的体系中, 每一种分布有相同的几率
 (C) N 、 V 、 T 给定的体系中, 每一种分布有相同的几率
 (D) N 、 V 、 p 给定的体系中, 每一个微观态具有相同的几率
11. 以下各式能代表 Boltzmann 分布定律的是:
- (A) $n_i^* = (N/g_i)\exp(-\varepsilon_i/k_B T)$
 (B) $n_i^* = N\exp(-\varepsilon_i/k_B T)/[\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)]$
 (C) $n_i^* = N\exp(-\varepsilon_i/k_B T)/[\sum g_i \exp(\varepsilon_i/k_B T)]$
 (D) $n_i^* = Ng_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)/[\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)]$
12. 温度影响反应速率, 主要原因是温度变化时:
- (A) 活化能改变 (B) 指前因子改变
 (C) 反应物浓度改变 (D) 玻耳兹曼因子 $\exp(-E/RT)$ 改变
13. 已知某反应机理为, $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$; $\text{A} + 2\text{C} \xrightarrow{k_2} \text{Y}$, 则 Y 的浓度随时间的变化率 dc_Y/dt 为:
- (A) $k_2 c_A c_C^2$ (B) $k_1 c_B + k_{-1} c_A$ (C) $k_2 c_A c_C - k_1 c_A$ (D) $k_{-1} c_B + k_2 c_A c_C^2$
14. 溶液离子强度对溶液反应速率的影响称为:
- (A) 质量作用定律 (B) 原盐效应
 (C) Debye-Hückel 极限公式 (D) 笼效应
15. BET 吸附理论与 Langmuir 吸附理论的基本区别是:
- (A) 固体表面是均匀的 (B) 被吸附分子间无相互作用
 (C) 吸附是多分子层 (D) 吸附与脱附间能建立动态平衡
16. Debye-Hückel 理论导出时, 未考虑的影响因素是:
- (A) 强电解质在稀溶液中完全电离
 (B) 每一个离子都是溶剂化的
 (C) 每一个离子都被相反电荷的离子所包围
 (D) 离子间的静电引力导致溶液与理想行为的偏差
17. 25°C 时水的电导率为 $5.80 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $0.997 \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则水的摩尔电导

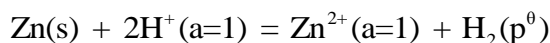
率($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)应为:

- (A) 1.05×10^{-10} (B) 1.05×10^{-7} (C) 5.80×10^{-9} (D) 5.80×10^{-6}

18. 关于对消法测量电池的电动势, 下列说法中不正确的是:

- (A) 应尽量防止电极上发生化学反应
(B) 应使电路中通过的电流无限小
(C) 在测量过程中电池尽量接近平衡状态
(D) 标准电池应与待测电池串联

19. 已知 $\varphi^\theta(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, 则下列电池反应的标准电动势 E^θ 是:



- (A) -0.763 V (B) 0.763 V (C) 0 (D) 无法确定

20. 已知: 氢在某金属 M 上的交换电流密度 $j_0 = 10^{-2} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 当氢在阴极析出, 其过电位为 0.004 V , 那么该过电位主要是:

- (A) 电阻过电位 (B) 浓差过电位
(C) 电化学过电位 (D) 活化过电位

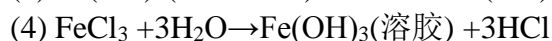
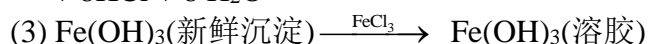
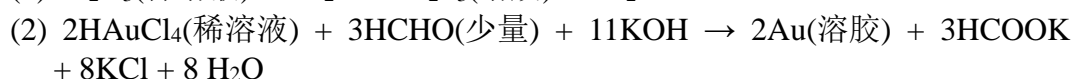
21. 室温环境中, 将铅酸蓄电池在 10.0 A 电流下充电 1.5 小时, PbSO_4 ($M = 303.3$) 分解的克数为:

- (A) 169.8 (B) 115.8 (C) 84.9 (D) 57.9

22. 以下说法错误的是:

- (A) 大分子溶液的渗透压可用 Van't Hoff 方程式求得
(B) 大分子电解质溶液中溶质电离度对渗透压有影响
(C) 处于等电点的蛋白质可不考虑电离对渗透压的影响
(D) 稀溶液的依数性中, 只有渗透压测定才有恰当的灵敏度

23. (1) As_2O_3 (稀溶液) + $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$ (溶胶) + $3\text{H}_2\text{O}$



以上制备溶胶的方法中属于化学凝聚法的是:

- (A) (1)(3) (B) (2)(3) (C) (3)(4) (D) (1)(2)和(4)

24. Donnan 平衡的现象是在有大分子电解质存在的条件下, 小离子在膜两边浓度不相等, 产生此现象的原因是:

- (A) 溶液黏度大, 大离子迁移速度慢
(B) 小离子浓度大, 影响大离子通过半透膜
(C) 大离子不能透过半透膜, 因静电作用妨碍小离子的均匀分布
(D) 大离子浓度大, 妨碍小离子通过半透膜

25. 下列公式中, 仅适用于封闭体系等温可逆过程的是:

- (A) $dG = -SdT + Vdp$ (B) $dU = Q + \delta W$
(C) $dU = TdS - pdV$ (D) $\Delta S = \Delta H/T$

26. 下列说法中, 不正确的是:

(A) ΔG_m^\ominus 是标准状态下化学反应的吉布斯自由能改变值

(B) ΔG_m 是化学反应的吉布斯自由能改变值

(C) 在一定温度下给定反应的 ΔG_m^\ominus 的值是确定的

(D) 当选用不同的浓度标度时, ΔG_m^\ominus 的值相同

27. 对于平行反应 $B_1 \xrightarrow{k_1} P_1$ (1), $B_1 \xrightarrow{k_2} P_2$ (2), 已知活化能 $E_{a,1} > E_{a,2}$, 频率因子 $A_1 = A_2$, 增加产物 P_2 的产率的方法是:

(A) 降低反应温度

(B) 增加反应温度

(C) 延长反应时间

(D) 不断移去 P_1

三、计算和简答 (共 77 分)

1. (6 分) 用银电极来电解 $AgNO_3$ 水溶液, 通电一定时间后阴极上有 0.065 g 的 $Ag(s)$ 析出。经分析, 阳极部含有的 $AgNO_3$ 为 0.136 g, 水为 21.14 g。已知原来所用溶液每克水中溶解的 $AgNO_3$ 为 0.00539 g, 试求 Ag^+ 和 NO_3^- 离子的迁移数。已知 Ag 的摩尔质量为 108。

2. (8 分) 已知在 27 °C 和 100 °C 时, 水的饱和蒸气压分别为 3.565 kPa 和 101.325 kPa、密度分别为 $997 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $958 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、表面张力分别为 $0.0718 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $0.0589 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

(1) 在 27 °C 时, 水在半径 $R_1 = 0.5 \text{ mm}$ 的毛细管内上升 0.028 m, 试求水与毛细管壁的接触角。

(2) 如果以半径 $R_2 = 2.0 \text{ }\mu\text{m}$ 的毛细管作为水的助沸物, 则使水沸腾需要过热多少度? (假设水的沸点及水与毛细管壁的接触角与 27 °C 时近似相等)

(3) 欲提高助沸效果, 毛细管半径应该加大还是减小?

3. (6 分) HBr 分子的核间平衡距离 $r = 1.414 \times 10^{-10} \text{ m}$, Br 的摩尔质量为 80, 请计算:

(1) HBr 的转动特征温度 Θ_r 。

(2) 在 298 K, HBr 分子占据转动量子数 $J = 1$ 的能级上的百分数。

(3) 298 K 下, HBr 理想气体的摩尔转动熵。

4. (7 分) 有一个未知分子式的碳氢化合物, 元素分析结果表明, 碳与氢的质量分数依次为 0.9434 和 0.0566。将 0.5455 g 该化合物溶解在 25.00 g CCl_4 中 (未知物不挥发), 测得 292 K 时溶液的蒸气压 $p = 11189 \text{ Pa}$, 而纯 CCl_4 的蒸气压 $p^* = 11401 \text{ Pa}$, 请确定该化合物的分子式。

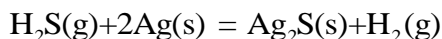
5. (8 分) 常压下, $NaCl$ 和 H_2O 能形成不稳定的化合物 $NaCl \cdot 2H_2O$, 该不稳定化合物在 0.9 °C 时分解为 $NaCl(s)$ 和 $w_{NaCl} = 28.0\%$ 的 $NaCl$ 水溶液。在 -21 °C 时有一个低共熔点, 此时冰、 $NaCl \cdot 2H_2O$ 和 $w_{NaCl} = 23.0\%$ 的 $NaCl$ 水溶液平衡共

存。无水 NaCl 在水中的溶解度随温度升高而逐渐增大。根据上述数据：

(1) 画出常压下 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 系统的相图。

(2) 将 2.00 kg 组成为 $w_{\text{NaCl}} = 32.0\%$ 的 NaCl 水溶液冷却，计算最多可分离出无水 NaCl 的质量。

6. (10 分) 金属银受到 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的腐蚀而发生如下反应：



在 298.15 K 及 1p^0 下，将 Ag 放在等体积的 H_2 与 H_2S 组成的混合气中。

已知 298.15 K 时：

$$\Delta_f G_m^0(\text{Ag}_2\text{S}, \text{s}) = -40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f G_m^0(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -33.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 试问 Ag 是否可能发生腐蚀而生成 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$?

(2) 在混合气中， H_2S 的体积百分数低于多少时 Ag 才不会发生腐蚀?

7. (10 分) 25°C 下，在纯水中含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，形成均匀混合溶液。

(1) 用 Debye-Hückel 极限公式计算 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的平均活度因子 γ_{\pm} ，已知

$$A = 0.509 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{0.5};$$

(2) 计算溶液中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的平均活度 a_{\pm} 和总活度 a_B 。

8. (10 分) 反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 在密闭容器中进行，假设速率方程的形式为 $r = k_p p_A^\alpha p_B^\beta$ ，实验发现：(1) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0 = 26.664 \text{ kPa}$ ， $p_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$ 时，反应中 $\ln p_A$ 随时间的变化率与 p_A 无关；

(2) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0 = 53.33 \text{ kPa}$ ， $p_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$ 时，反应的 r/p_A^2 为常数，并测得 500 K 和 510 K 时，该常数分别为 $1.974 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$ 。试确定：

(1) 速率方程中的 α ， β 的值。

(2) 反应在 500 K 时的速率常数。

(3) 反应的活化能。

9. (12 分) 关于液体的摩尔蒸发热，有一个经验规则叫做 Trouton 规则。请简述 Trouton 规则的内容和适用范围，并利用 Trouton 规则估算一个标准大气压下，液体气化过程的摩尔熵变。