

# 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（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：

$$\begin{aligned} \text{普朗克常数 } h &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}; & \text{玻兹曼常数 } k_B &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}; \\ \text{摩尔气体常数 } R &= 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}; & \text{法拉第常数 } F &= 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### 一、是非题(每小题 1 分，共 18 分) (判断下列各题是否正确，正确用“√”表示，错误用“×”表示)

1. 同温、同压下，某实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积，则该气体的压缩因子  $Z$  是大于 1 的。
2. 可逆过程一定是循环过程，循环过程一定是可逆过程。
3. 最概然分布可以代表系统的一切可能的分布。
4. 气体 CO 和  $\text{N}_2$  有相近的转动惯量和相对分子摩尔质量，在相同温度和压力时，两者的平动熵和转动熵都相等。
5. 298 K 时，汞的表面张力明显大于水的表面张力，这主要归因于汞原子之间的主要作用是金属键而水分子之间的主要作用是氢键。
6. 在极性分散介质中，由于离子的溶剂化，胶粒和胶团也是溶剂化的，胶团常带有正电或负电。
7. 因为亨利定律是稀溶液定律，所以任何溶质在稀溶液范围内都遵守亨利定律。
8. 对吉布斯自由能而言，化学势即为偏摩尔量。
9. 通常所见的三相共存的水一定处于三相点。
10. 二组分能形成恒沸混合物，只有在定温条件下，该恒沸混合物才有恒定的组成。
11. 当体系状态一定时，若选取不同的标准态，各物质的标准态化学势不同，但对于等温反应，其  $\Delta_r G_m$  相同。
12. 对于给定的系统，亲和势有定值，它取决于系统的始态和终态，而与反应过

程及系统中各物质的强度性质无关。

- 液接电势与隔膜两侧溶液浓度有关，也与其成分有关。
- 当电极电势等于平衡电势时，电极表面一定没有双电层存在。
- 碰撞理论和过渡态理论是在宏观动力学阶段提出来的。
- 反应分子数可以是整数、分数、零或负数等各种不同的形式，而反应级数只能是不大于3的正整数。
- 一热机在  $120^{\circ}\text{C}$  和  $30^{\circ}\text{C}$  的两热源之间工作，则该热机理论最高效率为 75%。
- 300 K 时，5 mol 理想气体从 10 L 恒温可逆膨胀至 100 L，体系熵变为  $95.72 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

## 二、单项选择题 (每小题 2 分，共 56 分)

- 某气体服从状态方程： $pV_m = RT + \alpha p$  ( $\alpha$  为大于 0 的常数)，则体系的焓：  
(A) 仅是温度的函数 (B) 是温度和压力的函数  
(C) 仅是压力的函数 (D) 仅是体积的函数
- 反应  $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  中若有 0.1 mol  $\text{NH}_3$  被氧化，则反应进度的改变值为：  
(A) 0.025 mol (B) 0.14 mol (C) 0.4 mol (D) 0.05 mol
- 已知水的两种状态 A( $373 \text{ K}, 101.3 \text{ kPa}, l$ )，B( $373 \text{ K}, 202.6 \text{ kPa}, l$ )，则  $\mu_A$  与  $\mu_B$  的关系为：  
(A)  $\mu_A = \mu_B$  (B)  $\mu_A > \mu_B$  (C)  $\mu_A < \mu_B$  (D) 两者不能比较
- 要判断等温等压下，某一化学反应在烧杯中发生的可能性，在下列判据中  
(1)  $\Delta S(\text{体系}) \geq 0$ ；(2)  $\Delta G \leq 0$ ；(3)  $\Delta F \leq 0$ ；(4)  $\Delta H \leq 0$   
可采用的判据是：  
(A) (1)(2) (B) (2)(3) (C) (2)(4) (D) (1)(4)
- 在由两种液体所形成的溶液中，某组分的蒸气压对 Raoult 定律产生不大的正偏差。如果浓度以摩尔分数表示，且选取纯液体组分为标准态，则该组分的活度系数：  
(A) 等于 1 (B) 大于 1 (C) 小于 1 (D) 无法确定
- 注脚"1"代表 298 K， $p^{\ominus}$  的  $\text{O}_2$ ，注脚"2"代表 298 K， $2p^{\ominus}$  的  $\text{H}_2$ ，那么：  
(A)  $\mu_1 = \mu_2$ ， $\mu_1^{\ominus} \neq \mu_2^{\ominus}$  (B)  $\mu_1$  与  $\mu_2$  大小无法比较， $\mu_1^{\ominus} \neq \mu_2^{\ominus}$   
(C)  $\mu_1 > \mu_2$ ， $\mu_1^{\ominus} = \mu_2^{\ominus}$  (D)  $\mu_1 < \mu_2$ ， $\mu_1^{\ominus} < \mu_2^{\ominus}$
- 对于化学平衡，以下的说法中错误的是：  
(A) 化学平衡态就是化学反应的限度  
(B) 化学平衡系统的热力学性质不随时间而变  
(C) 化学平衡时各物质的化学势相等  
(D) 化学平衡系统的各种物质的浓度不随时间而变

8. 在连串反应中, 如果各基元反应的速度常数相差较大, 则总反应速度:  
 (A) 由  $k$  最小者控制 (B) 由  $k$  最大者控制  
 (C) 由所有  $k$  共同控制 (D) 可能由  $k$  最大者也可能由  $k$  小者控制
9. 若以  $S$  来萃取  $A, B$  混合液中的  $B$ , 用  $50 \text{ dm}^3$  的  $S$  对  $1000 \text{ dm}^3$  的混合液进行一次性的萃取, 可使原液中的  $B$  的质量减少到原来的  $10\%$ , 若将  $50 \text{ dm}^3$  的  $S$  均分成  $5$  次萃取, 每次用  $10 \text{ dm}^3$ , 则萃取五次后原液中  $B$  物质的量减少到原来的:  
 (A)  $5.80\%$  (B)  $0.0058\%$  (C)  $0.058\%$  (D)  $0.58\%$
10.  $298 \text{ K}$  时, 苯蒸气在石墨上的吸附, 符合 Langmuir 吸附等温式, 在  $40 \text{ Pa}$  时, 覆盖度  $\theta = 0.05$ , 当  $\theta = 1/2$  时, 苯蒸气的平衡压力:  
 (A)  $400 \text{ Pa}$  (B)  $760 \text{ Pa}$  (C)  $1000 \text{ Pa}$  (D)  $200 \text{ Pa}$
11. 在稀盐酸的存在下, 酯的水解遵守一级反应的动力学方程, 是因为:  
 (A) 酸作催化剂 (B) 在整个反应过程中,  $\text{H}^+$  浓度不变  
 (C)  $\text{H}^+$  浓度小, 可以忽略 (D) 反应速率与  $\text{H}^+$  浓度无关
12. 表述温度对反应速率影响的 Arrhenius 公式适用于:  
 (A) 一切复杂反应  
 (B) 一切气相中的复杂反应  
 (C) 基元反应  
 (D) 具有明确反应级数和速率常数的所有反应
13. 在下列反应中, 若增加溶液中的离子强度, 对反应速率常数不变的是:  
 (A)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$  (B)  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$   
 (C)  $2\text{CrO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 (D)  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{HgBr}_2$
14. 对于气相反应的简单碰撞理论, 下列说法正确的是:  
 (A) 它从理论上解决了速率常数的计算问题  
 (B) 它从理论上解决了活化能的计算问题  
 (C) 它从理论上解决了速率常数和活化能的计算问题  
 (D) 它无法解释几率因子的具体意义
15. 电解质溶液的电阻随温度的增加:  
 (A) 增大 (B) 减少 (C) 不改变 (D) 变化无规律
16. 已知  $298 \text{ K}$  时摩尔电导率  $\Lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.09 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若在极稀的醋酸盐溶液中、相距为  $0.112 \text{ m}$  的两电极间, 施加  $5.60 \text{ V}$  电压, 则溶液中  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  离子的迁移速率为: (单位为  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 (A)  $4.23 \times 10^{-8}$  (B)  $2.11 \times 10^{-6}$  (C)  $8.47 \times 10^{-5}$  (D)  $2.04 \times 10^{-3}$
17. 下列关于电解池的两个电极特征的说明中不正确的是:  
 (A) 在阳极, 其电位较高, 进行氧化反应  
 (B) 电子密度较低的电极, 称为阴极  
 (C) 电子密度较高的电极, 进行还原反应

- (D) 在阴极进行还原反应
18. 298 K 时, 在有玻璃电极和甘汞电极组成的电池中, 加入 pH = 4.00 的缓冲溶液, 测得电动势为 0.112 V; 则当电动势为 0.2305 V 时, 溶液的 pH 为:  
 (A) 6.00 (B) 1.79 (C) 0.60 (D) 5.00
19. 无隔膜电解冷的 NaCl 水溶液时, 主要电解产物是:  
 (A) NaClO, H<sub>2</sub> (B) NaOH, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>  
 (C) NaClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> (D) NaClO<sub>3</sub>, NaClO
20. 用铜电极电解 0.1 mol·kg<sup>-1</sup> 的 CuCl<sub>2</sub> 水溶液, 阳极上的反应为:  
 (A) 2Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> (B) Cu → Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>  
 (C) Cu → Cu<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> (D) 2OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O + 1/2O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup>
21. 设有电池, 其反应为:  
 (1) 1/2Cu(s) + 1/2Cl<sub>2</sub>(1atm) = 1/2Cu<sup>2+</sup>(a=1) + Cl<sup>-</sup>(a=1); E<sub>1</sub>  
 (2) Cu(s) + Cl<sub>2</sub>(1atm) = Cu<sup>2+</sup>(a=1) + 2Cl<sup>-</sup>(a=1); E<sub>2</sub>  
 电动势 E<sub>1</sub> 与 E<sub>2</sub> 的关系是:  
 (A) E<sub>1</sub>/E<sub>2</sub> = 0.5 (B) E<sub>1</sub>/E<sub>2</sub> = 2 (C) E<sub>1</sub>/E<sub>2</sub> = 1 (D) E<sub>1</sub>/E<sub>2</sub> = 0.25
22. 在溶液中, 对固-液界面的吸附量:  
 (A) 总是随浓度的增加而增加  
 (B) 随溶解度的增加而增加  
 (C) 随溶质极性的增加而增加  
 (D) 能使固-液界面自由能降低愈多的溶质被吸附量最多
23. 对于 AgI 溶胶 (KI 过量), 下述各电解质的聚沉值最小的是:  
 (A) K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (B) La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C) MgSO<sub>4</sub> (D) KNO<sub>3</sub>
24. 大分子溶液的粘度:  
 (A) 指牛顿粘度或结构粘度 (B) 是牛顿粘度和结构粘度之和  
 (C) 比普通溶液的粘度大得多 (D) 随浓度的增大显著减小
25. 理想气体向真空膨胀过程中:  
 (A) ΔH = 0 (B) ΔG = 0 (C) ΔA = 0 (D) ΔS = 0
26. 受温度影响较大的过程是:  
 (A) 电化学极化 (B) 浓差极化  
 (C) 氢在汞电极上的析出过程 (D) (A)和(C)
27. 对电解质 B 而言, 下列各关系式中不能成立的是(式中 v=v<sub>+</sub>+v<sub>-</sub>):  
 (A) a<sub>±</sub> = (a<sub>B</sub>)<sup>1/v</sup> (B) a<sub>±</sub> = a<sub>B</sub> (C) a<sub>±</sub> = (a<sub>+</sub><sup>v<sub>+</sub></sup>·a<sub>-</sub><sup>v<sub>-</sub></sup>)<sup>1/v</sup> (D) a<sub>±</sub> = γ<sub>±</sub>m<sub>±</sub>/m<sup>0</sup>
28. 对电渗和电泳, 下列说法正确的是:  
 (A) 电渗时, 双电层中的溶剂化层运动, 扩散层中离子不动  
 (B) 电渗时, 扩散层中的溶剂化反离子运动, 溶剂化层不动  
 (C) 电泳时, 胶粒不动, 扩散层中的反离子运动  
 (D) 电泳时, 扩散层中的反离子不动

### 三、计算和简答（共 76 分）

1. (6 分) 用管道输运湿烃类混合气体（含水蒸气的烃类混合气体），输送管内总压力为 106.365 kPa，温度为 25 °C，其中水蒸气的分压是 5.167 kPa。为了获得 2 kmol 干烃类混合气体，试求：
- (1) 应从湿烃混合气中除去水蒸气的物质的量；
  - (2) 所需湿烃类混合气体的初始体积。

2. (7 分) 在温度为 25°C 的条件下，反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$  的恒压反应热为  $-92.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，已知：

$$C_{p(\text{N}_2)} = 26.98 + 5.912 \times 10^{-3}T - 3.376 \times 10^{-7}T^2$$

$$C_{p(\text{H}_2)} = 29.07 + 8.368 \times 10^{-4}T + 2.012 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_{p(\text{NH}_3)} = 25.89 + 3.300 \times 10^{-2}T - 3.046 \times 10^{-6}T^2$$

其中  $C_p$  单位为  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，请回答：

- (1) 该反应的恒压反应热随温度变化的函数形式；
  - (2) 计算 100°C 时，该反应的恒压反应热。
3. (5 分) 固体碘化银 AgI 有两种晶型  $\alpha$  和  $\beta$ ，在 100 kPa 这两种晶型的转化温度是 146.5°C。已知在上述条件下 AgI 从  $\alpha$  晶型向  $\beta$  晶型转变会放热 6401.5  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。请计算该条件下 AgI 从  $\alpha$  晶型向  $\beta$  晶型转变的  $\Delta S$ 。
4. (6 分) 已知氙的摩尔质量为  $39.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，假设其核和电子的简并度均等于 1，试计算 1 mol 氙气在其正常沸点 87.3 K 和标准压力时的统计熵值。
5. (6 分) 已知 19°C 己酸水溶液的表面张力  $\gamma (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$  与溶液浓度  $c (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$  之间在一定浓度范围内存在如下关系： $\gamma = 62.5 \times 10^{-3} - 0.55c$ ，试计算表面吸附层中每个己酸分子占据  $0.5 \text{ nm}^2$  的面积时溶液的浓度。
6. (8 分) 已知液体 A 和液体 B 可形成理想溶液。在常压和 25°C 下，从由 6 mol A 和 18 mol B 组成的理想溶液中分离出 14 mol 的液体 B，求该过程的  $\Delta G$  和  $\Delta S$ 。
7. (8 分) 80°C 时在容积为  $15.0 \text{ dm}^3$  的容器中加入 0.30 mol A 和 0.50 mol B，达到平衡后测得气相压力为  $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，液相中 B 的物质的量分数为 0.55，假设液体体积可以忽略，气体为理想气体，A 和 B 形成理想液态混合物，求 80°C 下 A、B 的饱和蒸汽压。
8. (10 分) 反应  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^0 (1000 \text{ K}) = 19290 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，若参加反应气体摩尔组成为  $\text{CH}_4$  10%， $\text{H}_2$  80%， $\text{N}_2$  10%，试问在 1000 K 及  $1 \text{ p}^0$  下，是否有甲烷生成？
9. (10 分) 在 25°C 时，AgCl 溶解在水中形成饱和溶液的浓度为  $1.27 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。
- (1) 不考虑离子强度影响，计算其溶度积常数  $K_{sp}$ ；
  - (2) AgCl 在  $0.005 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液中达到饱和，根据 Debye-Hückel 极限公式计算此时的 AgCl 浓度。已知  $A = 0.509 (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{0.5}$ 。

10. (10 分) 反应  $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  下的动力学数据如表 1 所示。反应开始只含有  $\text{NOCl}$ ，并认为反应能进行到底，求反应级数和速率常数。

表 1 动力学数据

t/s	0	200	300	500
$[\text{NOCl}]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.0200	0.0159	0.0144	0.0121