

中国科学院大学

2021 年招收攻读博士学位研究生入学统一考试试题

科目名称：物理化学

考生须知：

1. 本试卷满分为 100 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答卷纸上，写在本试卷纸或草稿纸上一律无效。

(可以使用计算器)

($R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $F = 96500 \text{ C/mol}$)

一、 选择题 (20 题, 每题 3 分, 共 60 分)

1. 一定体积量的水在相同的温度和压力下分散成大量的小液滴，这一过程中保持不变的是 ()
 - A. 液面下的附加压力
 - B. 总表面能
 - C. 表面张力
 - D. 比表面积
2. 用滴管分别滴下相同体积的氢氧化钠水溶液、乙醇水溶液和蒸馏水，假设三种液体的密度均为 1g/cm^3 ，达到相同体积所用的滴数从少到多的顺序为 ()
 - A. 蒸馏水，氢氧化钠水溶液，乙醇水溶液
 - B. 氢氧化钠水溶液，蒸馏水，乙醇水溶液
 - C. 乙醇水溶液，蒸馏水，氢氧化钠水溶液
 - D. 一样多
3. 下列说法正确的是 ()
 - A. 当温度一定时，气体体积与压力的乘积为常数；
 - B. 混合气体中组分 A 的分压 P_A 与分体积 V_A 的关系可以表示为： $P_A V_A = n_A R T$ ；
 - C. 物质在临界温度以上一定以气态的形式存在；
 - D. 理想气体分子之间也是存在一定的相互作用力的。

4. 某一纯物质 B 处于气液两相平衡状态，随着平衡温度 T 逐渐升高，液体状态 B 的饱和蒸气压将 ()
- A. 不变
B. 减小
C. 增大
D. 均有可能
5. 将一刚性绝热容器用隔板分成左右两半，在两边分别注入不等量的理想气体 A，已知 $p_{左} > p_{右}$ ，现将隔板抽去，体系的变化情况为 ()
- A. $Q=0, W<0, \Delta U>0$
B. $\Delta U=0, Q=W \neq 0$
C. $Q=0, W=0, \Delta U=0$
D. $Q>0, W<0, \Delta U>0$
6. 下列说法正确的是 ()
- A. 状态改变后，状态函数一定改变
B. 根据热力学第一定律，一个系统要对外做功，必须从外界吸收热量
C. 当一个系统的状态函数固定后，状态也就固定了
D. 在等压下，搅拌某绝热容器中的液体，液体温度上升，这时 $\Delta H = Q_p = 0$
7. 300 K 时，1 mol 的理想气体 A 发生等温可逆膨胀，由 5 dm^3 到 10 dm^3 ，此过程中 ()
- A. $\Delta S < 0; \Delta U = 0$
B. $\Delta S < 0; \Delta U < 0$
C. $\Delta S > 0; \Delta U > 0$
D. $\Delta S > 0; \Delta U = 0$
8. 下列过程中体系的熵减少的是 ()
- A. 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时， $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
B. 水在一定压强下的沸点发生汽化
C. 理想气体等温膨胀
D. 在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 的常压下水凝结成冰

9. 在 273 K 时, 液体 A 与 B 部分互溶形成 α 和 β 两个平衡相, α 相中 A 的物质的量分数为 0.5, 纯 A 的饱和蒸气压为 26 kPa, 在 β 相中 B 的物质的量分数为 0.8, 将两层液相均视为稀溶液, 则 A 的亨利常数为 ()

A. 25.88 kPa

B. 200 kPa

C. 65 kPa

D. 721.2 kPa

10. 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

11. 某温度时, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解压力是 p , 则分解反应的平衡常数 K_p 为 ()

A. 1

B. 1/2

C. 1/4

D. 1/8

12. 要使一个化学反应系统在发生反应后焓值不变, 必须要满足的条件是 ()

A. 内能和体积都不变

B. 孤立系统

C. 温度和内能都不变

D. 内能, 压力与体积的乘积都不变

13. Na_2SO_4 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 在常压下将 Na_2SO_4 投入冰水混合物中达到三相平衡, 若一相是冰, 一相是 Na_2SO_4 水溶液, 另一相是 ()

A. Na_2SO_4

B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

C. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

D. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

14. 在 25°C 时, A,B,C 三种物质相互之间不发生反应, 它们所形成的溶液与固态的 A, 和由 B、C 组成的气相同时达到平衡, 则此体系的自由度为多少? 平衡共存最多有几相? ()

A. 3; 4

B. 2; 4

C. 1; 3

D. 1; 4

15. 已知 25°C 时, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, 如今有一电池, 其电池反应为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$, 则该电池的标准电动势 $E^\ominus(298 \text{ K})$ 为 () V。

A. 1.39

B. 0.92

C. 1.07

D. 0.62

16. 利用毛细管上升方法测定某液体的表面张力, 已知液体的密度为 $1.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在半径为 0.3 mm 的玻璃毛细管上升的高度 3.5 cm , 液体能够很好的润湿玻璃, 则该液体的表面张力为 ()

A. $0.0362 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

B. $0.0967 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

C. $0.1450 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

D. $0.0725 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

17. 对胶体粒子 ζ 电势解释正确的是 ()

A. 扩散层与本体溶液之间的电位降

B. 固液之间可以相对移动处与本体溶液间的电位降

C. 扩散层、紧密层分界处与本体溶液之间的电位降

D. 固体表面处与本体溶液之间的电位降

18. 298K 时, 要使电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 (p_1) | \text{HCl}(a) | \text{H}_2 (p_2) | \text{Pt}$ 的电动势 E 值正值, 则必须使 ()

- A. $p_1 > p_2$
- B. $p_1 < p_2$
- C. $p_1 = p_2$
- D. 不能确定

19. 2 mol 理想气体 A 在 298 K 时发生等温膨胀, 在非体积功为 0 时体积增加一倍, 则此过程的 ΔS ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) 为 ()

- A. -5.76
- B. 331
- C. 5.76
- D. 11.52

20. 下列物质的无限稀释摩尔电导率不能用与浓度函数直线关系外推求出的是 ()

- A. ZnSO_4
- B. HNO_3
- C. NH_4Cl
- D. CH_3COOH

二. 综合计算题 (4 题, 每题 10 分, 共 40 分)

1. 在水溶液中 2-硝基丙烷与碱作用为二级反应, 其速率常数与温度的关系为

$$\lg k / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = 11.9 - \frac{3163}{T / \text{K}}$$

已知两个反应物的起始浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试求(1)欲使此反应在 20 min 内反应物转化 50%, 应控制反应温度? (2)请计算此反应活化能?

2. 一个绝热活塞将一个封闭的绝热气缸分成左右 A、B 两部分, A、B 装有等量的单原子理想气体, 活塞可以在气缸内无摩擦地自由滑动。开始时 A、B 两边的气体体积均为 V_0 , 压强均为 p_0 , 温度均为 T_0 。现在用电热丝对 A 中的气体进行

缓慢加热，使活塞向右移动。当 B 中的气体压强为 $5p_0$ ，且 A、B 内的气体均达到平衡时，停止加热。活塞移动的过程可视为准静态过程，试计算加热过程中传给 A 中气体的热量 Q 。

3. 298.15 K 时，已知 $\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}}^\ominus = 0.373 \text{ V}$ ，试计算 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的络合平衡常数 $K_{\text{络合}}^\ominus$ 。

4. 在 313 K 的温度下，将一滴半径为 $2.3 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的大水滴分散成数个半径为 $8 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的小水滴，已知此温度下纯水的表面张力为 $0.06956 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。此时比表面积增加了多少倍？表面吉布斯自由能增加了多少？完成这一变化至少需要环境做多少功？