

# 中国科学技术大学

## 2022 年硕士研究生招生考试试题

### 621 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)

1. 在什么温度下, 真实气体能够被液化?  
(A) 临界温度以上 (B) 临界温度以下  
(C) 正常沸点以上 (D) 正常沸点以下
2. 某实际气体的状态方程为  $V=f(p)T$ , 其中  $f(p)$  且仅为压强  $p$  的函数, 恒温下该系统的熵随压强  $P$  的增加而:  
(A) 增加 (B) 下降 (C) 不变 (D) 不能确定
3. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性?  
(A)  $\Delta H$  (B)  $\Delta G$  (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta U$
4. 高温下, 理想气体的绝热系数  $\gamma=1.285$ , 则该气体是:  
(A) 单原子分子 (B) 双原子分子 (C) 三原子分子 (D) 四原子分子
5. 若已知某溶液中物质 B 的偏摩尔混合 Gibbs 自由能为  $-889.62 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 温度为 300K, 则 B 的活度  $a_x(\text{B})$  为:  
(A) 0.65 (B) 0.7 (C) 0.8 (D) 0.56
6. 1kg 水中分别加入相同数量 (0.01 mol) 的溶质: 葡萄糖 NaCl,  $\text{CaCl}_2$  和乙酸溶液。则凝固点最低的是:

- (A) 葡萄糖      (B) NaCl      (C) CaCl<sub>2</sub>      (D) 乙酸

7. 温度一定时, 过量 B 溶解于 A 中形成饱和溶液。若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度如何变化?

- (A) 增加      (B) 减小      (C) 不变      (D) 不一定

8. 273K, 2 × 101.3kPa 时, 水的化学势比冰的化学势:

- (A) 高      (B) 低      (C) 相等      (D) 不可比较

9. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可形成三种水合盐: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, 在常压下, 将 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 投入冰-水混合物中达三相平衡时, 若一相是冰, 一相是 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液, 则另一相是:

- (A) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s)      (B) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (s)  
(C) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (s)      (D) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (s)

10. 在 101 325 Pa 的压力下, I<sub>2</sub> 在液态水和 CCl<sub>4</sub> 中达到分配平衡 (无固态碘存在), 则该体系的组分数和自由度分别为:

- (A) 3, 1      (B) 3, 2      (C) 4, 0      (D) 4, 3

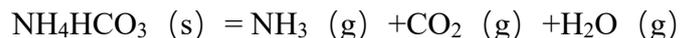
11. 在等温等压下, 当反应的  $\Delta_r G_m^\theta = 5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 该反应能否进行?

- (A) 能正向自发进行      (B) 能逆向自发进行  
(C) 不能判断      (D) 不能进行

12. 理想气体反应  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\theta$  为 41.84 KJ·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta C_p = 0$ , 试问增加 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 平衡产率的条件是:

- (A) 降低温度      (B) 提高温度  
(C) 提高压力      (D) 等温等容加入惰性气体

13. 在通常温度下, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (s) 可发生下列分解反应:



设在两个容积相等的密闭容器 A 和 B 中, 分别加入纯  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 (\text{s})$  1 kg 及 20kg, 均保持在 298K 达到平衡后, 下列哪种说法是正确的?

- (A) 两容器中压力相等
- (B) A 内压力大于 B 内压力
- (C) B 内压力大于 A 内压力
- (D) 须经实际测定方能判别哪个容器中压力大

14. 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是:

- (A)  $\text{H}_2$
- (B)  $\text{CH}_4$
- (C)  $\text{NO}$
- (D)  $\text{CO}_2$

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. 在  $\text{NiI}_2$  的水溶液中, 通过 24 125C 的电最后, 沉积出金属镍 ( $M_r=58.7$ ) 的质量最接近于:

- (A) 7.3g
- (B) 14.6g
- (C) 29.2g
- (D) 58.7g

17. 在 298K 时离子强度为  $0.015 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{ZnCl}_2$  的溶液中, 其平均活度系数是:

- (A) 0.7504
- (B) 1.133
- (C) 0.7793
- (D) 1.283

18. 混合等体积的  $0.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KI}$  和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  溶液, 得到一溶胶体系, 分别加入 (1)  $\text{MgSO}_4$ ; (2)  $\text{CaCl}_2$ ; (3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 则其聚沉能力大小是:

- (A) (1) > (2) > (3)
- (B) (2) > (1) > (3)
- (C) (3) > (1) > (2)
- (D) (3) > (2) > (1)

19. 在 298K 时, 下述电池电动势为 0.456V,



当电池反应进行至电子传输量为 1 mol 时, 这时电池反应的平衡常数为:

- (A)  $5.16 \times 10^7$       (B)  $1.9 \times 10^{-8}$       (C)  $1.17 \times 10^8$       (D)  $1.22 \times 10^9$

20. 电池  $\text{Na (Hg) (a)} \mid \text{NaCl (m}_1) \mid \text{AgCl+Ag-Ag+AgCl} \mid \text{NaCl (m}_2) \mid \text{Na (Hg) (a)}$ ,

$m_1=0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,1}=0.875$ ,  $m_2=0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,2}=0.780$ , 在 298 K 时电

池的电动势为:

- (A) 0.0384V      (B) 0.154V      (C) 0.0413V      (D) 0.0768V

21. 某电池在 298K、 $p^\ominus$  的压力下, 可逆放电放热 100J, 则该电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$

值:

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

22. 25°C 时,  $\text{H}_2$  在锌上的超电势为 0.7 V,  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ , 电解一含有

$\text{Zn}^{2+}$  ( $a=0.01$ ) 的溶液, 为了不使  $\text{H}_2$  析出, 溶液的 pH 值至少应控制在:

- (A)  $\text{pH} > 2.06$       (B)  $\text{pH} > 2.72$       (C)  $\text{pH} > 7.10$       (D)  $\text{pH} > 8.02$

23. 气相反应  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C}$ , A 和 B 的初始压力分别为  $p_A$  和  $p_B$ , 反应开始时并无

C, 若  $p$  为体系的总压力, 当时间为  $t$  时, A 的分压为:

- (A)  $p_A - p_B$       (B)  $p - 2p_A$       (C)  $p - p_B$       (D)  $2(p - p_A) - p_B$

24. 连串反应  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$  其中  $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.2 \text{ min}^{-1}$ , 假定反应开始时

只有 A, 且浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则 B 浓度达最大的时间为:

- (A) 0.3 min      (B) 5.0 min      (C) 6.93 min      (D)  $\infty$

25. 一个化学体系吸收了光子之后, 将引起下列哪种过程?

- (A) 引起化学反应      (B) 产生荧光  
(C) 发生无辐射跃迁。 (D) 过程不能确定

26. 单原子分子 A 与双原子分子 B 生成非线性过渡态时, 根据过渡态理论

A (TST) =  $(k_B T/h) [q^\ddagger / (q_A q_B)]$  计算 A 时,  $q^\ddagger$  为:

- (A)  $f_t^3 f_r^2 f_v^3$       (B)  $f_t^3 f_r^2 f_v^4$       (C)  $f_t^3 f_r^3 f_v^3$       (D)  $f_t^3 f_r^3 f_v^2$

27. 溶液反应:  $\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{CH}_2(\text{SCN})\text{COOH} + \text{I}^-$  属动力学控制反应, 按

照原盐效应, 反应速率  $k$  与离子强度  $I$  的关系为下述哪一种?

- (A)  $I$  增大,  $k$  变小      (B)  $I$  增大,  $k$  不变  
(C)  $I$  增大,  $k$  变大      (D) 无法确定关系

28. 在光的作用下,  $\text{O}_2$  可转变为  $\text{O}_3$ , 当 1 mol  $\text{O}_3$  生成时, 吸收了  $3.01 \times 10^{23}$  个光

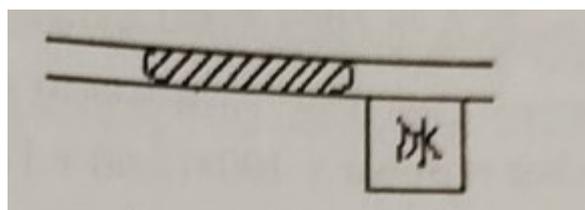
子, 则该反应总量子效率  $\Phi$  为:

- (A)  $\Phi=1$       (B)  $\Phi=1.5$       (C)  $\Phi=2$       (D)  $\Phi=3$

29. 在下图的毛细管内装入普通不润湿性液体, 当将毛细管右端用冰块冷却时,

管内液体将:

- (A) 向左移动      (B) 向右移动      (C) 不移动      (D) 左右来回移动



30. langmuir 吸附等温式一般可写成  $\theta = ap/(1+ap)$ , 若一个吸附质粒子在吸附时,

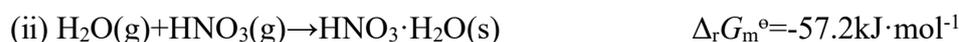
解离成两个粒子, langmuir 吸附等温式可写做

- A、 $\theta = 2ap/(1+2ap)$       B、 $\theta = a^2 p^2/(1+a^2 p^2)$   
C、 $\theta = a^{1/2} p^{1/2}/(1+a^{1/2} p^{1/2})$       D、 $\theta = 2ap/(1+ap)$

1.严格地, Gay-Lussac-Joule 的实验是不够精确的, 因为水浴中水的热容量很大, 即使气体膨胀时吸收了一点热量, 水温的变化在 18 世纪也未能测到, 随着测量技术的进步, 工程师能够直接检测环境中 mK 量级的温度变化, 因此我们可以在绝热箱中开展 Joule 实验, 直接测量气体的温度, 请问对于符合状态方程:

$pV_m = RT - a/V_m^2$  的实际气体, 其温度预计是如何变化的? (该实际气体的等压热容、等容热容和参数  $a$  都是正值常数) 10'

2.硝酸水合物作为导致南极臭氧空间的非均相反应的可能催化剂受到了很多关注, Worsnop 等人研究了这些水合物在极地冬季平流层典型条件下的热力学稳定性。报告了单水合物、二水合物和三水合物分解为水和硝酸的热力学数据, 从他们研究内容中, 可以计算以下反应在温度为 190K 时的标准吉布斯自由能变化值:



当  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HNO}_3$  的分压分别为  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  与  $p_{\text{HNO}_3} = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  时, 在热力学中哪种固体最稳定? 10'

3.在常温下, 双原子分子的转动可看作刚性转子绕质心的转动, 分子在转动能级上的分布符合 Boltzmann 分布律, 已知:  $\text{H}^{19}\text{F}$  分子的核间距为  $0.9168 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

(1)估算  $T = 298.15 \text{ K}$  时  $\text{H}^{19}\text{F}$  分子的转动能级上分布分子数最多的能级  $J_{\text{max}}$ 。6'

(2)  $\text{H}^{19}\text{F}$  的转动配分函数  $q_r$  和转动摩尔熵  $S_{r,m}^\ominus$ 。4'

4.在 310K 时, 测得人血浆的渗透压为 729.54kPa, 设血浆的密度近似等于水的密度,  $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 并已知葡萄糖的摩尔质量为  $M_B = 0.174 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1)计算配制输液用的葡萄糖溶液中的葡萄糖的质量分数, 如果配制的葡萄糖溶液太浓或太稀, 输液会造成什么严重后果。4'

(2)已知  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的凝固点降低系数  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在大气压力下, 求该溶液的凝固点降低值  $\Delta T_f$ 。3'

5.R.D.Goodwin 等人在 1989 年通过研究甲苯的热物理性质, 得出了两条两相共存曲线:

固液两相共存曲线遵从:  $p/\text{bar} = p_3/\text{bar} + 1000 \cdot (5.60 + 11.727x)x$ ;

气液两相共存曲线遵从:

$$\ln(p/\text{bar}) = -10.418/y + 21.157 - 15.996y + 14.015y^2 - 5.012y^3 + 4.772(1-y)^{1.7}$$

其中  $x = T/T_3 - 1$ , 三相点压力  $p_3$  和温度  $T_3$  分别为 0.04362Pa 和 178.15K;  $y = T/T_c$ , 临界温度  $T_c = 593.95\text{K}$ 。

(1)请勾勒出甲苯的相图。6'

(2)请在大气压条件下, 估算甲苯的熔沸点。3' 并计算甲苯的蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ , 已知甲苯在沸点时的液态摩尔体积和气态摩尔体积分别为  $0.12\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  与  $30.3\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。4'

6.用  $\lambda = 400\text{nm}$  单色光照含有  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  的反应池, 被  $\text{Cl}_2$  吸收的光强为  $I_a = 11 \cdot 10^{-7}\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ , 照射一分钟后,  $p_{(\text{Cl}_2)}$  由 27.3kPa 降为 20.8kPa。(已校正为 273K 时的压力)

(1)求量子产率  $\Phi$ 。(反应池体积为  $100\text{cm}^3$ ) 6'

(2)并根据  $\Phi$  的值推断可能的反应历程。4'

7.水中一直径为  $1.00 \cdot 10^{-6}\text{m}$  的水汽泡(水面下附近, 忽略水柱的静压力), 水的温度在沸点附近(即将沸腾)

(1)若该气泡能顺利浮出水面, 汽泡的温度为多少? 6'

(2)该水泡中有多少水分子。4'

(注: 水的表面张力为  $\gamma = 0.0580\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水的密度为  $\rho = 0.95 \cdot 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 水的摩尔质量为  $M = 18.016 \cdot 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的汽化热近似为常数  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.65\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 大气压力  $p_0 = 101325\text{Pa}$ , 水汽近似为理想气体)

8.在 273-318K 范围内, 下述电池的电动势与温度的关系可由下列公式表示:

(1)  $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}_2\text{O(s)} \mid \text{NaOH(aq)} \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(l)}$

$$E = [461.7 - 0.144(T/\text{K} - 298) + 0.00014(T/\text{K} - 298)^2] \text{mV}$$

(2)  $\text{Pt, H}_2(p^\ominus) \mid \text{NaOH(aq)} \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(l)}$

$$E = [925.65 - 0.2948(T/\text{K} - 298) + 0.00049(T/\text{K} - 298)^2] \text{mV}$$

已知  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的  $\Delta_f H_m^\ominus = -285.85\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus = -237.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 分别计算  $\text{HgO(s)}$  和  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  在 298K 时的  $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $\Delta_f H_m^\ominus$  值。10'

9.对于基元反应  $\text{Cl(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl(g)} + \text{H(g)}$  由简单碰撞理论及实验数据求得当温度为 100K 时, 概率因子  $P = 0.11$ , 阿伦尼乌斯公式的指前因子  $A \approx 10^{11}$

$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 若每个运动自由度配分函数为  $q_t \approx 10^{10}$  (不含体积项以  $\text{m}^{-1}$  为单位);

$q_r \approx 10$ ,  $q_v \approx 1$ , 根据上面的 P 值和 A 值, 判断反应过渡态的构型更可能是线性还是非线性。10'

|              |  |
|--------------|--|
| 一些常数: 原子质量单位 | $1u = 1.66053886 \cdot 10^{-27} \text{kg}$                   |
| 玻尔兹曼常数       | $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| 普朗克常数        | $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$      |
| 阿伏伽德罗常数      | $L = 6.02217076 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$               |
| 真空中光速        | $c_0 = 299792458 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$               |