

2020 年硕士研究生招生考试（初试）试题

科目代码：807

科目名称：物理化学 I

- 说明：1. 本试题为招生单位自命题科目。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在本试题单上的一律无效。
3. 考生答题时不必抄题，但必须写明题号。
4. 本试题共计六大题，满分 150 分。

【本试题共计 5 页，此为第 1 页】

一、单项选择题（每题 2 分，共 40 分）

- 理想气体 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系是（ ）。
A. $C_{p,m} = C_{V,m}$ B. $C_{p,m} = C_{V,m} + R$ C. $C_{p,m} = C_{V,m} - R$ D. $C_{p,m} / C_{V,m} = R$
- 若要通过节流膨胀达到致冷效果，则要求 $\mu_{J,T}$ （ ）。
A. >0 B. $=0$ C. <0 D. 无法确定
- 在临界点处，下列说法不正确的是（ ）。
A. 液、气相摩尔体积相等 B. 液、气相之间不存在界面
C. 气、液、固三相共存 D. 液、气相密度相等
- 水在可逆相变过程中（ ）。
A. $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ B. $\Delta p = 0, \Delta T = 0$
C. $\Delta U = 0, \Delta T = 0$ D. $\Delta V = 0, \Delta p = 0$
- 实际气体经不可逆循环，则（ ）。
A. $\Delta U = 0, \Delta H > 0$ B. $\Delta U > 0, \Delta H > 0$
C. $\Delta U = 0, \Delta H < 0$ D. $\Delta U = 0, \Delta H = 0$
- 隔离系统内发生的不可逆变化过程，则（ ）。
A. $\Delta S_{\text{系}} = 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ B. $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$
C. $\Delta S_{\text{系}} = 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ D. $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$
- 在恒温恒压不作非体积功的情况下，下列哪个过程肯定可以自发进行（ ）？
A. $\Delta H > 0, \text{且 } \Delta S > 0$ B. $\Delta H > 0, \text{且 } \Delta S < 0$
C. $\Delta H < 0, \text{且 } \Delta S > 0$ D. $\Delta H < 0, \text{且 } \Delta S < 0$
- 气体 CO 与 O_2 在一坚固的绝热箱内发生化学反应，系统的温度升高，该过程（ ）。
A. $\Delta U = 0$ B. $\Delta H = 0$ C. $\Delta S = 0$ D. $\Delta G = 0$

考试科目代码: 807 考试科目名称: 物理化学 I

9. 沸点升高说明在溶剂中加入非挥发性溶质后, 该溶剂的化学势与加入前比较将 ()。
- A. 升高 B. 不变 C. 降低 D. 无法确定
10. 下列表达式中表示偏摩尔量的是 ()。
- A. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C}$ C. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$ D. $\left(\frac{\partial \mu_C}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$
11. 单组分系统相图可以根据克-克方程和克拉贝龙方程来绘制, 其中克-克方程适合下列过程的是 ()。
- A. $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ B. $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$
 C. $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ D. $\text{N}_2(\text{g}, T_1, p_1) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}, T_2, p_2)$
12. 理想气体化学反应平衡时 ($\sum \nu_{B(\text{g})} \neq 0$), 加入惰性气体, 平衡不发生移动的条件是 ()。
- A. 恒温恒压 B. 恒温恒容 C. 任意 D. 绝热恒压
13. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 873 K 和 101.325 kPa 下达到平衡, 今将压力提高至 5066.25 kPa, 则 ()。
- A. 平衡转化率增加 B. 平衡转化率减小 C. 平衡转化率不变 D. 不能确定
14. 电解时, 在阴极上首先发生反应的是 ()。
- A. 标准还原电极电势最大者 B. 标准还原电极电势最小者
 C. 考虑极化后实际析出电极电势最大者 D. 考虑极化后实际析出电极电势最小者
15. 对于反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 如果反应物 A 的浓度减少一半, A 的半衰期也缩短一半, 则该反应的级数为 ()。
- A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 三级
16. 催化剂能极大地改变反应速率, 以下说法错误的是 ()。
- A. 催化剂改变了反应历程 B. 催化剂降低了反应活化能
 C. 催化剂改变了反应的平衡, 使转化率提高
 D. 催化剂同时加快正向与逆向反应
17. 某化学反应的方程式为 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$, 则在动力学研究中表明该反应为 ()。
- A. 三级反应 B. 基元反应 C. 三分子反应 D. 以上都无法确定
18. 在固体表面上对气体吸附的 BET 公式 ()。
- A. 只能用于单层化学吸附 B. 只能用于多层物理吸附
 C. 能用于单层化学、物理吸附 D. 能用于多层化学、物理吸附
19. 水在玻璃毛细管中上升的高度反比于 ()。
- A. 空气的压力 B. 毛细管半径 C. 液体的表面张力 D. 液体的黏度
20. 等温等压下, 将一个大水滴分散为许多个小水滴时, 以下物理量中保持不变的有 ()。
- A. 系统的吉布斯函数 B. 表面张力 C. 液体的附加压力 D. 饱和蒸气压

二、填空题 (每题 3 分, 共 45 分)

1. 等式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ 适用于_____ 气体。

2. 理想气体在等温条件下向真空膨胀, ΔH _____ 0, ΔS _____ 0。(选填“<”、“=”或“>”)

3. 系统的宏观性质可以分为____、____, 凡与系统物质的量成正比的物理量皆称为____。

4. 一定量理想气体与 300 K 大热源接触做等温膨胀, 吸热 $Q = 600\text{kJ}$, 对外所作功为可逆功的 40%, 则系统的熵变 $\Delta S =$ _____。

5. 下列各种状态 H_2O 的化学势分别为: (1) 298.15 K、100 kPa、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 乙醇水溶液, μ_1 ; (2) 298.15 K、100 kPa、 $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 乙醇水溶液, μ_2 ; (3) 298.15 K、100 kPa、纯水, μ_3 。按照化学势由高到低的顺序排列为_____。

6. 理想气体混合物中任意组分 B 的狭义化学势表达式为_____。

7. 1000 K 下, 多组分多相平衡系统中有 C(石墨), $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 及 $\text{O}_2(\text{g})$ 共存, 物质间存在下列化学平衡:



则此平衡系统的组分数 $C =$ _____ ; 相数 $\Phi =$ _____ ; 自由度 $f =$ _____ 。

8. 已知 1000 K 时反应:



则此温度下反应(3) $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的 $K_3^\ominus =$ _____。

9. 某 LaCl_3 溶液的离子平均质量摩尔浓度 $b_{\pm} = 0.228\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 此溶液的离子强度 $I =$ _____。

10. 通电子含有相同浓度的 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 电解质溶液中, 若不考虑超电势, 则在惰性电极上金属析出的次序是_____。已知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4402\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ca}^{2+}|\text{Ca}) = -2.866\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7628\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337\text{V}$ 。

11. 在电解时, 阴极电势必须_____于阳离子的析出电势, 阳离子才能在阴极析出; 而阳极电势必须_____于金属的溶解电势, 金属才能在阳极溶解(填“低于”, “高于”或“等于”)。

12. 某总反应的速率系数与各基元反应速率系数的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/3}$, 则该反应的表现

活化能与各基元反应的活化能之间的关系为: $E_a =$ _____。

考试科目代码: 807 考试科目名称: 物理化学 I

13. 链反应一般分为_____和_____两类。

14. H_2O_2 分解为 H_2O 和 O_2 , 反应的活化能为 $75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 用酶作催化剂则活化能降为 $25.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时酶的作用使反应速率大致提高了_____倍。

15. 零级反应以_____对时间作图为一一直线, 速率系数等于直线的_____。

三、计算题 (本题 35 分)

1. 本小题 12 分

300 K 和 1000 kPa 时, 将 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ (视为理想气体) 等温可逆膨胀至终态压力为 200 kPa, 试计算过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 和 ΔG 。

2. 本小题 8 分

利用反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 制备甲醛, 已知如下热力学数据, 假设反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度改变。试估算: (1) 反应的转折温度; (2) 反应在 973 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus(973 \text{ K})$ 及标准平衡常数 $K^\ominus(973 \text{ K})$ 。

	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{HCHO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-200.66	-108.57	0
$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	239.81	218.77	130.68

3. 本小题 9 分

常用的铅蓄电池可表示为 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{PbO}_2(\text{s})$ 。

已知在 $0 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内, 电动势 E 与温度的关系式为 $E/V = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}(t/^\circ\text{C}) + 1.08 \times 10^{-8}(t/^\circ\text{C})^2$, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2SO_4 的 $\gamma_{\pm} = 0.129$ 。

(1) 写出上述电池的电极反应及电池反应。

(2) 计算 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 电池的标准电动势 E^\ominus 。

(3) 计算 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

4. 本小题 6 分

某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{C}$, 在 294 K 时的半衰期为 1000 min。当温度升至 340 K 时, 反应物 A 的浓度降为原来的 $\frac{1}{1024}$ 只需 0.10 min。试计算反应的活化能。

四、证明题 (本题 5 分)

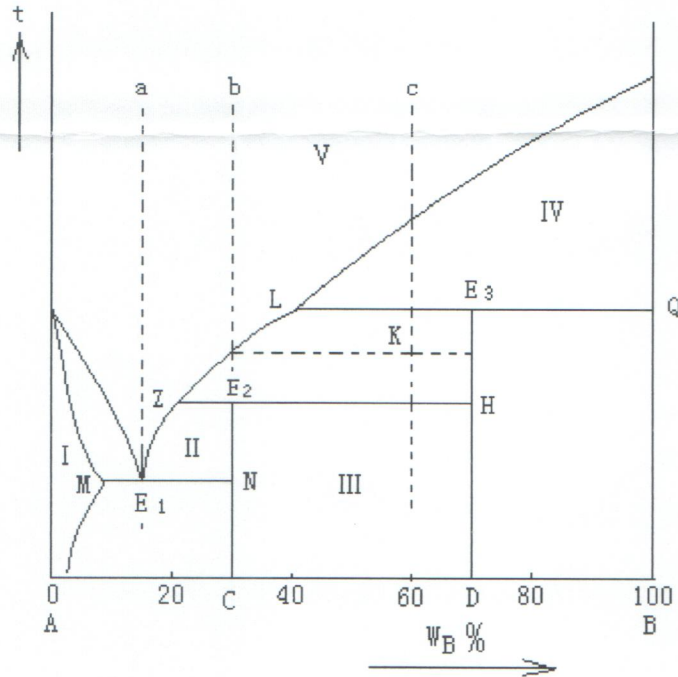
试证明: 对于理想气体,
$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -nR。$$

五、相图题 (本题 20 分)

已知某二组分凝聚体系在某一压力下的相图如下:

考试科目代码：807 考试科目名称：物理化学 I

1. 指出图中 I、II、III、IV、V 区的相及其组成、自由度数；
2. 指出图中的三相线及其平衡相；
3. 画出物系点 a、b、c 的步冷曲线（无需注明具体相变化）；
4. 若物系点由 4 kg A 和 6 kg B 构成，当物系点自 c 点冷却到 K 点时，物系由哪些相构成？各个相的质量为多少？（C 点对应的 $w_B\%$ 为 30，D 点对应的 $w_B\%$ 为 70）



六、简答题（本题 5 分）

为什么说大分子溶液对溶胶既可能有聚沉作用，又可能有稳定作用？