2020年硕士研究生招生考试（初试）试题

科目代码： 835　　科目名称：物理化学III

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.本试题共计五大题，满分150分。

一. 填空题（每空3分，共45分）

1. 在300 K，100 kPa下，某理想气体的密度 $\rho = 80.8275\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，则该气体的摩尔质量 M = _____。

2. 一定量的范德华气体，在恒容条件下，压力随温度的变化率：$(\partial p/\partial T)_V$ = _____。

3. 系统内部及系统与环境之间，在 _____过程，称为可逆过程。

4. 在300 K的常压下，2 mol的某固态物质，完全升华过程的体积功 W = _____。

5. 由热力学基本方程式$(\partial H/\partial S)_p$ = _____。

6. 在25 °C时，C(石墨) → C(金刚石)过程的 ΔV_m 等于$-1.898\times10^{-6}\ \mathrm{m^{-3}\cdot mol^{-1}}$，$\Delta_f G_m^\theta$ 等于2.900 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。恒温25 °C，加压到 $p >$ _____Pa，C(石墨)才可能变成C(金刚石)。

7. 有电流通过电极时，电极电势偏离可逆值的现象称为 _____。

8. 用电池的温度系数$(\partial E/\partial T)_p$计算电池反应的 $\Delta_r S_m$ 的表达式为 _____。

9. 原电池 Pt | H_2 (p_1) | NaOH (a) | O_2 (p_2) | Pt 的正极反应为 _____。

10. 当pH = 5时，可逆氢电极的电极电势为 _____。

11. 某化学反应的速率常数为 $2.0\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$，该化学反应的级数为 _____。

12. 反应 A + 2B = 3C 的反应速率常数 k_A/k_C = _____。

13. 某反应，其半衰期与起始浓度成反比，则反应完成87.5%所需时间是完成50%所需时间的_____倍。

14. 在恒温恒压下，一切相变化必然是朝着化学势_____的方向自动的进行。

15. 半径为 r 的球形肥皂泡内的附加压力是_____。

二. 判断题（请用“是”或“否”回答，每题3分，共30分）

1. 在 t = -50 °C，V = 40 $\mathrm{dm^3}$ 的钢瓶内纯 H_2 的压力 $p = 12.16\times10^6$ Pa，此时钢瓶内 H_2 的相态必

然为液态。

2. 在一定压力下和一定的温度范围内，液体的摩尔蒸发焓随温度的变化率$(\partial\Delta_{vap}H_m/\partial T)_p$小于零。

3. 在某一温度 T 下，由纯液态的 A 与 B 形成理想液态混合物。已知$p_A^* < p_B^*$，当气液两相达到平衡时，气相组成 y_B 总是小于液相组成 x_B。

4. 当气体反应 A (g) + B (g) → C (g) 达到平衡状态，恒温恒压下通入惰性气体，反应平衡不移动。

5. 反应物分子的能量高于产物分子的能量，则该反应不需要活化能。

6. 锌、银两金属片同时插入盐酸溶液中，所构成的电池是可逆电池。

7. 零级反应不可能是基元反应。

8. 增大反应物浓度或减少产物浓度，都可以使正反应速率增大。

9. 在 T，p 一定时，将一体积为 V 的大水滴分散为若干小水滴后，可认为其表面张力基本不发生变化。

10. 胶体的动力性质包括有布朗运动、扩散和沉降与沉降平衡等。

三. 简答题（每题 10 分，共 30 分）

1. 对于 $\Delta H > 0$、$\Delta S > 0$ 的反应，若在常温下不能自发进行，如果改变温度能否使其反应自发进行？

2. “p 趋近于零时，真实气体趋近于理想气体”，此种说法对吗？“x_B 趋近于零时，真实溶液趋近于理想溶液”，此种说法对吗？

3. 请根据质量作用定律分别写出下列基元反应的反应速率表达式（试用反应中各种物质分别表示）。

（1）A＝B＋C

（2）A＋B＝2P

（3）A＋2B＝P＋2S

四. 计算题（每题 15 分，共 30 分）

1. 800 K, 100 kPa 时，乙苯的分解反应 $C_6H_5C_2H_5$ (g) = $C_6H_5C_2H_3$ (g) + H_2 (g)的平衡常数K_p^Θ = 0.05，求：

（1）平衡时乙苯的解离度 α；（8 分）

（2）若在原料中添加水蒸气，使得初始状态下乙苯和水蒸气的摩尔比为 1:9，平衡时总压仍保持在 100 kPa，求此时乙苯的解离度 α'。（7 分）

2. 某一级反应 600 K 时半衰期为 370 min，活化能为 2.77×10^5 J·mol^{-1}。求：

（1）该反应在 650 K 时的速率常数；（8 分）

（2）当反应温度从 600 K 提升至 650 K，消耗 75%反应物所需的时间缩短了百分之多少？（7 分）

五. 推导题（15 分）

试证明范德华气体的$dU_m = C_{V,m}dT + (a/V_m^2)dV_m$