

2022 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）

1. 已知氢气的临界温度和临界压力分别为 $T_c = 33.3\text{K}$ ， $p_c = 1.297 \times 10^6 \text{Pa}$ 。有一氢气钢瓶，在 298K 时瓶内压力为 $98.0 \times 10^6 \text{Pa}$ ，这时氢气的状态为（ ）。
A. 液态 B. 气态 C. 气、液两相平衡 D. 无法确定
2. 一瓶盛有 N_2 和 H_2 的混合气体，当选择 H_2 作为体系时，则环境为（ ）。
A. N_2 、瓶子及瓶外其他物质 B. 瓶子及瓶外其他物质 C. N_2 和瓶子 D. N_2
3. 甲烷的燃烧热为 $-965.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，其相应的化学反应计量式为（ ）。
A. $\text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ B. $\text{C}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$
C. $\text{CH}_4(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ D. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
4. 封闭体系的内能变化 $\Delta U_{\text{体系}}$ 和环境的内能变化 $\Delta U_{\text{环境}}$ 之间的关系为（ ）。
A. $|\Delta U_{\text{体系}}| = |\Delta U_{\text{环境}}|$ B. $|\Delta U_{\text{体系}}| > |\Delta U_{\text{环境}}|$
C. $|\Delta U_{\text{体系}}| < |\Delta U_{\text{环境}}|$ D. $\Delta U_{\text{体系}} = \Delta U_{\text{环境}}$
5. 体系不做非体积功的等压过程，吸收的热 Q_p 与体系焓变关系为（ ）。
A. $Q_p > \Delta H$ B. $Q_p < \Delta H$ C. $Q_p = \Delta H$ D. $Q_p = \Delta U$
6. $1 \text{mol O}_2(\text{g})$ 与 $2 \text{mol H}_2(\text{g})$ 完全反应生成 $2 \text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$ ，反应进度 ξ 为（ ）。
A. 0.5mol B. 1mol C. 2mol D. 无法判断
7. 根据熵增加原理，若从 $\Delta S_{\text{系统}} > 0$ 判断过程一定是自发过程，那么系统一定是（ ）。
A. 封闭系统 B. 敞开系统 C. 隔离系统 D. 非隔离系统
8. 若要通过节流膨胀达到制冷效果，则要求 μ_{J-T} （ ）。
A. > 0 B. $= 0$ C. < 0 D. 无法确定
9. A 和 B 两组分在等温等压下混合形成理想液态混合物时，则有（ ）。
A. $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ B. $\Delta_{\text{mix}}A = 0$ C. $\Delta_{\text{mix}}S = 0$ D. $\Delta_{\text{mix}}G = 0$

10. 下列偏微分中是偏摩尔量的是 ()

- A. $\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C \neq B)}$ B. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C \neq B)}$ C. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C(C \neq B)}$ D. $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,H,n_C(C \neq B)}$

11. A、B 两液体混合物在 $T-x$ 图上出现最高点, 则该混合物对 Raoult 定律产生 ()。

- A. 正偏差 B. 负偏差 C. 没偏差 D. 不确定

12. 在温度 T 时, 某化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 则其标准平衡常数 K^\ominus (), 且随温度的升高而 ()。

- A. 大于 1, 不变 B. 小于 1, 不变 C. 大于 1, 变小 D. 小于 1, 变大

13. 根据某一反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值, 下列不能确定的是 ()。

- A. 标准状态下自发变化的方向 B. 在 $\Delta_r G_m^\ominus$ 所对应的温度下的平衡位置
C. 在标准状态下系统所能做的最大非膨胀功 D. 提高温度对平衡的影响情况

14. 当电流通过原电池或电解池时, 电极电势将偏离平衡电极电势而发生极化。当电流密度增大时, 通常将发生 ()。

- A. 原电池的正极电势增高 B. 原电池的负极电势增高
C. 电解池的阳极电势减小 D. 无法判断

15. 有两个都是一级反应的平行反应: $A \xrightarrow[k_2]{k_1} B$ 下列说法错误的是 ()。

- A. $k_{\text{总}} = k_1 + k_2$ B. $E_{\text{总}} = E_1 + E_2$ C. $k_1/k_2 = [B]/[C]$ D. $t_{1/2} = \ln 2 / (k_1 + k_2)$

16. 对于一般的化学反应, 当温度升高时, 下面说法正确的是 ()。

- A. 活化能明显降低 B. 平衡常数一定变大
C. 正、逆反应的速率系数成比例变化 D. 反应到达平衡的时间变短

17. 某化学反应的方程式为 $2A \rightarrow P$, 则在动力学研究中表明该反应为 ()。

- A. 二级反应 B. 基元反应
C. 双分子反应 D. 以上都无法确定

18. 把细长的两根木棍互相靠近(距离为 d), 平行地浮在水面上, 用玻璃棒轻轻地在两木棍中间滴一滴肥皂液, 两纸间的距离将 ()。

- A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. A.B.C都有可能

19. 农药中加入一定量的表面活性物质, 主要目的是 ()。

- A. 增加农药的杀虫药性
B. 提高农药对植物表面的润湿能力
C. 防止农药挥发
D. 消除药液的泡沫

考试科目代码: 807 考试科目名称: 物理化学 I

20. 气相中的大小相邻液泡相碰, 两泡将发生的变化是 ()。

- A. 大泡变大, 小泡变小 B. 大泡变小, 小泡变大
C. 大小泡均不变 D. 两泡将分离开

二、填空题 (每题 3 分, 共 45 分)

1. 范德华方程中的常数 a 是度量_____的特征参数, 常数 b 是度量_____的特征参数。

2. T 、 p 、 V 、 U 、 H 、 S 、 G 、 W 、 Q 等物理量中, _____属于状态函数。

3. 运用盖斯定律计算过程热效应的前提是: (1)_____; (2)_____。

4. 1 mol 单原子理想气体从 p_1 , T_1 , V_1 等容冷却到 p_2 , T_2 , V_1 , 则该过程的 ΔU _____ 0, ΔS _____ 0, W _____ 0 (填 “>”, “=” 或 “<”)。

5. 亨利定律的表示式是_____。

6. 蒸气压越大代表物质_____挥发。(填 “越难” 或 “越易”)

7. 单组分系统中能平衡共存的最多相数是_____。

8. 已知反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热反应, 当反应达到平衡时, 要使平衡向右移动, 应采取的手段是_____。

9. 在强电解质的稀溶液中, 摩尔电导率 Λ_m 随浓度的增加而_____, 电导率 κ 随浓度的增加而_____。(填 “增大” 或 “减小”)

10. 电解池是将_____能转化为_____能的装置。

11. 强电解质 MgCl_2 水溶液, 其离子平均活度 a_{\pm} 与电解质活度 a_B 之间的关系为_____。

12. 零级反应_____基元反应。(填 “是” 或 “不是”)

13. 某反应进行完全所需时间是有限的, 且等于 $\frac{C_0}{k}$ (C_0 为反应物起始浓度), 则该反应为_____级反应。

14. 已知某反应机理为: $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$; $\text{A} + 2\text{C} \xrightarrow{k_2} \text{Y}$, 则 Y 的浓度随时间的变化率 $\frac{dc_Y}{dt}$ 为_____。

15. 反应 $\text{A} \begin{cases} \xrightarrow{1} \text{Y} \xrightarrow{2} \text{Z} \\ \xrightarrow{3} \text{P} \end{cases}$, 若已知反应的活化能 $E_1 > E_3$, 为有利于产物 Z 的生成, 原则上选择_____。(填 “升高温度”、“降低温度” 或 “维持温度不变”)

三、计算题 (共 35 分)

1. (本题 12 分) 将 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$, 设为理想气体) 从 298 K, 100 kPa 的始态, 经等温可逆压缩到 600 kPa, 求该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG 。

考试科目代码: 807 考试科目名称: 物理化学 I

2. (本题 8 分) 在 400~500 K, 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的标准吉布斯自由能变化可由下式给出: $\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 83.68 \times 10^3 - 14.52T / \text{K} \times \ln(T/\text{K}) - 72.26T / \text{K}$ 。试计算此反应在 450K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 及 K_p^\ominus 。

3. (本题 9 分) 设某电池的电池反应为 $\text{Zn} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{ZnSO}_4(\text{aq})$ 。在 298 K 和 313 K 时分别测得电池的电动势为 1.1030 V 和 1.0961 V, 并设在该温度范围内 E 随 T 的变化是均匀的。试求该电池在 298 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和可逆热效应 Q_R 。

4. (本题 6 分) 药物阿司匹林的水解为一级反应。100 °C 下速率常数为 7.92 d^{-1} , 活化能为 $56.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求: (1) 100 °C 时水解反应的半衰期; (2) 17 °C 时, 阿司匹林水解 30% 需多少时间?

四、简答题 (5 分)

为什么明矾能使浑浊的水很快变得澄清?

五、证明题 (5 分)

对于理想气体, 试证明 $\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_p = -(S_m + R)$ 。

六、相图题 (20 分)

某 A-B 二组分凝聚系统在某压力下的相图如下图所示, 其中 C 为不稳定化合物。

- (1) 标出图中 1, 2, 3, 4, 5 各相区的相态及组成和自由度数;
- (2) 指出图中的三相线及平衡关系;
- (3) 绘出图中状态点为 a, b, c 的样品的步冷曲线 (无需注明冷却过程相变化);
- (4) 将 5 kg 处于 c 点的样品冷却至 t_1 , 系统中液态物质与析出固态物质的质量各为多少 (已知 j 点对应的 w_B 为 0.6, c 点对应的 w_B 为 0.7, r 点对应的 w_B 为 0.9) ?

