

2021 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 6 大题，满分 150 分。

【本试题共计 5 页，此为第 1 页】

一、选择题（每小题 2 分，共 40 分）

1. 某真实气体比理想气体易压缩，则该真实气体的压缩因子 Z 值 ()。
A. >1 B. <1 C. $=1$ D. $=0$
2. 理想气体发生自由膨胀后，下列哪组热力学函数变化值都不为 0 ()。
A. ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔV B. ΔS 、 ΔA 、 ΔV 、 ΔG
C. ΔT 、 ΔG 、 ΔS 、 ΔV D. ΔU 、 ΔA 、 ΔH 、 ΔV
3. 在一定条件下，石墨可以转化为金刚石。已知石墨和金刚石的标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则金刚石的标准摩尔生成焓为 () $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
A. 1.9 B. -1.9 C. 0 D. -395.3
4. 在一个密闭的绝热房间里放置一台冰箱，将冰箱门打开，并接通电源使冰箱工作一段时间之后，室内的平均气温将 ()。
A. 降低 B. 不变 C. 升高 D. 无法确定
5. 下述过程中，系统的 ΔG 为零的是 ()。
A. 理想气体等温膨胀 B. 孤立体系的任意过程
C. 100°C 和 101325 Pa 条件下，液态水蒸发为水蒸气 D. 理想气体绝热膨胀
6. 气体发生节流膨胀，系统状态函数变化值正确的是 ()。
A. $\Delta U=0$ B. $\Delta H=0$ C. $\Delta G=0$ D. $\Delta S=0$

7. 下列偏导数中属于偏摩尔量的是 ()。
- A. $\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C \neq B)}$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C(C \neq B)}$ C. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,V,n_C(C \neq B)}$ D. $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,H,n_C(C \neq B)}$
8. 为保证冬季建筑施工顺利进行,常在浇注混凝土时加入少量盐类物质,其主要作用是 ()。
- A. 增加混凝土的强度 B. 防止建筑物被腐蚀
C. 降低混凝土的固化温度 D. 吸收混凝土中的水分
9. 已知反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, 在 500 K 时, 标准平衡常数为 0.25; 在相同条件下, 反应 $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数为 ()。
- A. 4 B. 0.5 C. 2 D. 1
10. 在等温等压下, 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数和转化率分别为 $K_p^\ominus(1)$ 和 α_1 。充入一定量的 $\text{N}_2(\text{g})$ 后, 再次达到平衡时的平衡常数和转化率分别为 $K_p^\ominus(2)$ 和 α_2 。两者关系正确的是 ()。
- A. $K_p^\ominus(1) = K_p^\ominus(2)$, $\alpha_1 > \alpha_2$ B. $K_p^\ominus(1) > K_p^\ominus(2)$, $\alpha_1 > \alpha_2$
C. $K_p^\ominus(1) < K_p^\ominus(2)$, $\alpha_1 < \alpha_2$ D. $K_p^\ominus(1) = K_p^\ominus(2)$, $\alpha_1 < \alpha_2$
11. 在 350 K 时, 将过量的 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 放入一真空密封容器中, 发生下列反应并达到平衡, $\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 其组分数、自由度分别为 ()。
- A. 3, 2 B. 3, 1 C. 2, 0 D. 2, 1
12. 以下电解质溶液的浓度均为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其离子平均活度因子 γ_{\pm} 最大的是 ()。
- A. CuSO_4 B. CaCl_2 C. AlCl_3 D. NaCl
13. 某电池在 298 K、标准压力下可逆放电的同时, 放热 100 J, 则该电池反应的焓变 $\Delta_r H$ 为 ()。
- A. = 100 J B. > 100 J C. < -100 J D. = -100 J
14. 某化学反应 $2\text{A} \rightarrow \text{P}$, 则在动力学研究中该反应为 ()。
- A. 二级反应 B. 基元反应 C. 双分子反应 D. 无法确定
15. 对于反应 $\text{A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, 如果 A 的起始浓度减小一半, 其半衰期也缩短一半, 则反应的级数为 ()。
- A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 1.5 级

考试科目代码: 807

考试科目名称: 物理化学 I

16. 某反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当加入合适的催化剂后, 反应速率提高 10 倍, 其平衡转化率将 ()。
- A. 大于 25% B. 小于 25% C. 等于 25% D. 不确定
17. 在简单硬球碰撞理论中, 有效碰撞是指 ()。
- A. 互撞分子的总动能超过 E_c B. 互撞分子的相对动能超过 E_c
C. 互撞分子的相对动能在连心线上的分量超过 E_c D. 互撞分子的内部动能超过 E_c
18. 恒温恒压下, 将一液体分散成小颗粒液滴, 则系统的熵值将 ()。
- A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 无法判定
19. 直径为 1×10^{-2} m 的球形肥皂泡所受的附加压力为 (已知表面张力为 $0.025 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) ()。
- A. 5 Pa B. 10 Pa C. 15 Pa D. 20 Pa
20. 明矾净水的主要原理是 ()。
- A. 电解质对溶胶的稳定作用 B. 溶胶的相互聚沉作用
C. 对电解质的敏化作用 D. 电解质的对抗作用

二、填空题 (每小题 3 分, 共 45 分)

1. 在 U 、 ΔH_m 、 S 、 T 、 V 、 ΔG_m 中, 属于广度性质的是_____, 属于强度性质的是_____。
2. 在绝热箱内装有浓硫酸和水, 开始中间用隔膜分开, 然后弄破隔膜, 使水和浓硫酸混合。以水和硫酸为系统, 则 Q _____0, W _____0, ΔU _____0 (填 “>”, “<” 或 “=”)。
3. 1 mol 单原子分子理想气体从状态 (p_1, T_1, V_1) 等容冷却到状态 (p_2, T_2, V_1) , 该过程的 ΔU _____0, ΔS _____0, W _____0 (填 “>”, “<” 或 “=”)。
4. 已知在 450 K 时, 反应 1: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_{m,1} = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 2: $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_{m,2} = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_{m,2}^\ominus = 71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求相同条件下, 反应 3: $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{m,3} =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r G_{m,3}^\ominus =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 平衡常数 $K_3^\ominus =$ _____。
5. 在 101325 Pa 下, 一定量的水中, 加入一定量的溶质 B, 使其浓度 $m_B = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在凝固过程中, B 不与溶剂形成固溶体析出。求 B 的水溶液凝固点降低值_____ (已知水的凝固点降低常数为 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。
6. 在 298 K 和 101.325 kPa 条件下, 将 0.5 mol 苯和 0.5 mol 甲苯混合形成理想液态混合物,

考试科目代码: 807

考试科目名称: 物理化学 I

该过程的 $\Delta_{\text{mix}}H$ _____ 0, $\Delta_{\text{mix}}S$ _____ 0, $\Delta_{\text{mix}}G$ _____ 0 (填 “>”, “<” 或 “=”)。

7. 对于反应 $A(g) + 2B(g) = C(g)$, 在等温等压条件下, 当反应 $J_p < K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m$ _____ 0; $J_p > K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m$ _____ 0; $J_p = K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m$ _____ 0 (填 “>”, “<” 或 “=”)。

8. 反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$, 在 600 °C 时达到平衡, $\Delta_r H_m = 568 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 为使平衡向右移动, 可采取的措施有 _____; _____。

9. 在 80 °C 时, $NH_4HS(s)$ 与任意量的 $NH_3(g)$ 及 $H_2S(g)$ 达到平衡时, 系统的 $C =$ _____, $\Phi =$ _____, $f =$ _____。

10. 浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液的离子强度为 _____ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

11. 在稀溶液中, 电解质的摩尔电导率 Λ_m 随浓度的增加而 _____, 电导率 κ 随浓度的增加而 _____。

12. 电池 $Zn(s) | Zn^{2+}(a_1=0.004) || Zn^{2+}(a_2=0.02) | Zn(s)$ 的负极反应为 _____, 正极反应为 _____, 电池反应为 _____。

13. 对于基元反应 $A + B = C$, 其反应分子数为 _____, 反应的级数 _____。速率方程式为 _____。

14. 在一定量的以 KCl 为稳定剂的 $AgCl$ 溶胶中, 加入相同浓度的 $NaCl$ 、 $ZnSO_4$ 和 $AlCl_3$ 电解质溶液使其聚沉, 三种电解质溶液的体积从小到大顺序为 _____。

15. 同种液体, 在一定温度下形成液滴、气泡和平面液体, 对应的饱和蒸气压分别为 $p_{\text{滴}}$, $p_{\text{泡}}$ 和 $p_{\text{平}}$, 若将三者按从大到小排序应为 _____。

三、证明题 (共 5 分)

试证明: 对范德华 (van der Waals) 实际气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$ 。

四、计算题 (共 35 分)

1. 1 mol 理想气体, 在 273 K 等温可逆地从 1000 kPa 膨胀至 100 kPa, 计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。(本小题 9 分)

2. 在温度范围 200~400 K, 反应 $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$ 的平衡常数与温度的关系式为 $\ln K_p^\ominus = 37.32 - \frac{21020\text{K}}{T}$ 。设在此温度范围内, $\Delta_r C_p = 0$ 。计算在 300 K 时:

(1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 在真空容器中分解达到平衡时的解离压力以及 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 的分压。

(2) 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。(本小题 11 分)

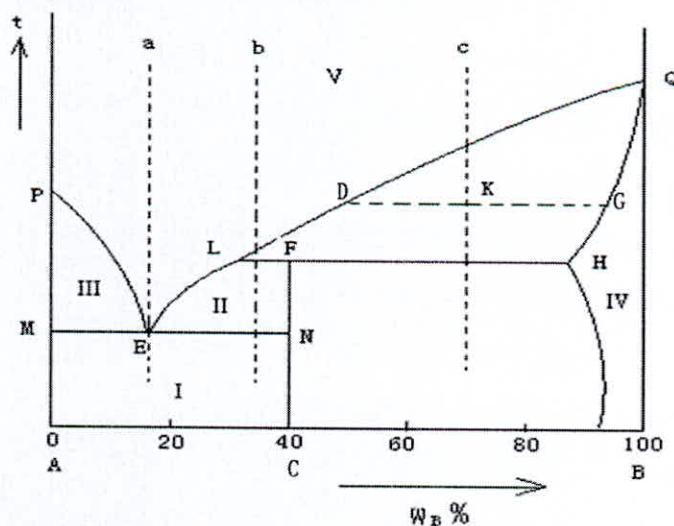
3. 电池 $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势与温度的关系为 $E/\text{V} = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)$ 。计算在 298 K, 电极反应的电子计量系数等于 2 时, 电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和可逆热效应 Q_R 。(本小题 8 分)

4. 已知在 293 K 时, 敌敌畏在酸性介质中的水解反应为一级反应, 其半衰期为 61.5 d, 求在此条件下敌敌畏的水解速率系数。若在 343 K 时的速率系数为 0.173 h^{-1} , 求在 343 K 时该反应的半衰期及活化能。(本小题 7 分)

五、相图分析 (共 20 分)

已知某二元凝聚态系统在 p^\ominus 压力下的相图如下:

1. 指出图中 I、II、III、IV、V 区域的相态及组成、自由度;
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 (不需要说明相态变化);
4. 若物系点 c 代表的体系由 3 kg A 和 7 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 (已知 D 点对应的 $w_B\%$ 为 50, G 点对应的 $w_B\%$ 为 90)?



六、简答题 (共 5 分)

简述憎液溶胶的特征。