

2021 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。

【本试题共计 3 页，此为第 1 页】

一、填空题（每空 3 分，共 45 分）

- 1 mol H_2 （可看做理想气体）等温可逆地由 100 kPa、20 dm^3 压缩至 200 kPa，则终态体积 $V =$ _____。
- 某化学反应在恒压、绝热和只作体积功的条件下进行，体系温度由 T_1 升高到 T_2 ，则此过程的焓变 H _____。（选择填入：=0、>0、<0、不能确定）
- 理想气体系统的定压热容与定容热容之间的关系为 _____。
- 在保持温度为 300 K 的条件下，1 mol 理想气体由 1000 kPa 始态经自由膨胀过程直至压力为 100 kPa，则该过程的 W 为 _____。
- 在一保温良好、门窗紧闭的房间内放有电冰箱，若将电冰箱门打开，且不断向冰箱供给电能使其运转，室内的气温将 _____。（选择填入：逐渐降低、逐渐升高、不变、不能确定）
- 定义偏摩尔量时规定的条件是 _____。
- 在一定压力下，若在 A、B 二组分系统的温度-组成图（即 $T-x_B$ 图）中出现最高恒沸点，则其蒸气总压对拉乌尔定律必产生 _____ 偏差。（选择填入：一般正、一般负、最大正、最大负）
- 将同样量的两小水滴中之一灌在玻璃毛细管中该水滴能很好地润湿管壁，而另一小水滴则放在荷叶上，若两者均放在相同温度的大气中，则最先蒸发掉的是 _____。
- $Pt | H_2(p_1) | HCl(a) | Cl_2(p_2) | Pt$ 的正极反应为 _____，负极反应为 _____。
- 当 $PH = 3$ 时，可逆氢电极的电极电势为 _____。
- 由于电解过程中电极附近溶液的浓度和本体溶液浓度差异引起的极化叫做 _____。
- 电极表面的电荷层和溶液中多余的反号离子层构成的区域叫做 _____。
- 反应 $2A + B = 3C$ 的反应速率常数 $k_A =$ _____ k_C 。

考试科目代码: 835 考试科目名称: 物理化学 III

14. 半衰期为 8 天的某放射性元素净重 20 g, 24 天后其净重为_____。

二、判断题(请用“是”或“否”回答, 每题 3 分, 共 30 分)

1. 在 101.325 kPa 的大气压力下, 将蔗糖在水中的稀溶液缓慢地降温, 首先析出的为纯冰。相对于纯水而言, 加入蔗糖将会出现沸点升高。
2. 非挥发性溶质溶于溶剂中形成稀溶液时, 将引起溶液的蒸汽压升高。
3. 若从固体的表面积考虑, 服用同样质量同样成份的药丸和药粉, 药粉的药效更快。
4. 对处于平衡状态的液体, 水平液面内部分子所受压力大于外部压力。
5. 零级反应的反应速率不随反应物浓度变化而变化。
6. 在某个正反应为放热反应的可逆反应中, 升高温度会使正反应速率减少。
7. 一个化学反应进行完全所需的时间是半衰期的 2 倍。
8. 一个化学反应的级数越大, 其反应速率也越大。
9. 单分子反应一定是基元反应。
10. 复杂反应的速率取决于其中最慢的一步。

三、简答题(每题 10 分, 共 30 分)

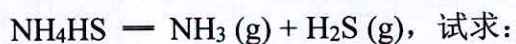
1. 两种不同的理想气体, 如果它们的平均平动能相同, 密度也相同, 则它们的压力是否相同? 为什么?
2. 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度各为若干?
 - (1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$;
 - (2) 若在上述体系中额外再加入少量 $\text{NH}_3(\text{g})$;
 - (3) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 混合达到平衡。
3. 何为稳态近似? 它适用于什么样的反应条件?

四、计算题(每题 15 分, 共 30 分)

1. $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的热分解反应为 $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 在一定温度下, 反应的半衰期与初始压力成反比。在 970 K 时, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的初始压力为 39.2 kPa, 测得半衰期为 1529 s; 在 1030 K 时, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的初始压力为 48.0 kPa, 测得半衰期为 212 s。
 - (1) 判断该反应的级数;
 - (2) 计算两个温度下的速率常数;
 - (3) 求反应的实验活化能。

考试科目代码: 835 考试科目名称: 物理化学 III

2. 在 298 K 时, $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 在一真空瓶中的分解为可逆反应, 正反应为:



(1) 达平衡后, 测得总压为 66.66 kPa, 计算标准平衡常数 K_p^\ominus , 设气体为理想气体。

(2) 若瓶中已有 $\text{NH}_3(\text{g})$, 其压力为 40.00 kPa, 计算这时瓶中的总压。

五、推导题 (15 分)

试证明:
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

并由此证明对范德华气体而言,
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$