

**北京市联合命题**  
**2020 年硕士学位研究生入学考试试题**  
**参考答案 A**  
**(物理化学)**

---

**一、选择一个正确的答案……………(每小题 3 分, 共计 60 分)**

1—5: ADCAD                      6---10: BBACD  
11---15: ACDBD                16---20: ACCDA

**二、回答下列问题 (本题共计 30 分, 每小题 6 分)。**

1. 答: 不对。例如, 绝热条件下压缩气体, 气体温度升高, 却并没有从环境中吸热。又如, 在绝热容器中, 将硫酸注入水中, 温度升高, 也并没有从环境吸热, 因此, 系统温度的升高不一定要从环境中吸热。再如, 理想气体等温膨胀, 从环境吸了热, 但气体的温度不变。又如, 在一个标准大气压, 100 度下, 1mol 水蒸气凝结成水, 温度不变但向环境放热。同样, 在一个标准大气压, 100 度下, 1mol 水蒸发成水蒸气, 温度不变但从环境吸热。因此, 系统温度不变时也可以吸热或放热。

2. 答: 对于单组分系统, 只有摩尔量, 没有偏摩尔量, 或者说, 在单组分系统中, 偏摩尔量就等于摩尔量。只有对于多组分系统, 各种物质的量也成为系统的变量, 当某物质的量发生变化时, 就会引起系统的某些容量性质的改变, 由此才引入了偏摩尔量的概念。系统总的容量性质要用偏摩尔量的加和公式计算, 而不能用纯的物质的摩尔量乘以物质的量来计算。物质的摩尔量总是大于零, 但物质的偏摩尔量在一定条件下会小于零, 为负值。

3. 答: (1) Arrhenius 活化能  $E_a$  是可以通过动力学实验得到的, 是与温度有关的宏观量。(2) 碰撞理论的阈能  $E_c$  是微观量, 有最小临界能的意义, 与温度无关的量。(3) 过渡状态的能垒  $E_b$  是反应物形成活化络合物时所必须翻越的势能垒高度, 它是势能面中活化络合物最低能级与反应物分子最低能级之间的差值, 是一个微观量。它们之间的关系:

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT, \quad E_a = E_b + nRT. \quad n \text{ 为参加反应的气体分子数。}$$

4. 答: 发生的现象是小的汞滴消失, 大的汞滴变更大。因为小汞滴的蒸气压比大汞滴的蒸气压要大, 当玻璃容器中的汞蒸气压力对大汞滴已达到饱和时, 但对小汞滴还没有达到饱和, 小汞滴就要挥发成汞蒸气, 汞蒸气就会在大汞滴表面上凝聚。这样小汞滴不断挥发成汞蒸气, 汞蒸气又在大汞滴表面上不断凝结, 因此小汞滴逐渐变小, 大汞滴逐渐变大, 直到小汞滴消失。

5. 答：因为溶胶具有布朗运动以及扩散运动，又因为胶粒表面带电荷形成的双电层结构及离子溶剂化膜，造成溶胶的动力学稳定。溶胶是高度分散的非均相体系，具有很大的比表面自由能，有自发聚沉以降低体系能量的趋势，因此是热力学的不稳定体系，有聚沉不稳定的特性。丁铎尔效应的实质是胶体粒子对光的散射现象，散射出来的光称为乳光或散射光。

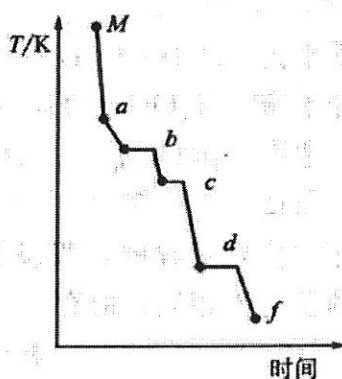
### 三、相图题（本题共计 15 分）

解：（1）本部分 10 分

区域	相 态	$F^*$	区域	相 态	$F^*$
1	熔液 L	2	2	$L_1 + L_2$	1
3	$L + C(s)$	1	4	$L + C(s)$	1
5	固溶体 $\alpha + C(s)$	1	6	固溶体 $\alpha$	2
7	$L + \text{固溶体 } \alpha$	1	8	$L + B(s)$	1
9	$C(s) + B(s)$	1			

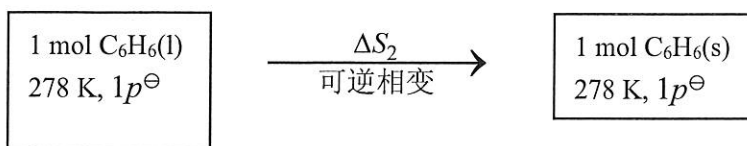
注：表中  $\alpha$  为固溶体，C 为不稳定化合物。

（2）本部分 5 分



### 四、计算题（本题共计 45 分，每小题 15 分）。





$$\Delta S_1 = \int_{268}^{278} C_{p,m}(l) \frac{dT}{T} = 1 \text{ mol} \times 127 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{278 \text{ K}}{268 \text{ K}} = 4.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_1^s H}{T} = \frac{1 \text{ mol} \times (-9940 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{278 \text{ K}} = -35.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{278}^{268} C_{p,m}(s) \frac{dT}{T} = 1 \text{ mol} \times 123 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{268 \text{ K}}{278 \text{ K}} = -4.51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (4.65 - 35.76 - 4.51) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -35.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

实际过程的热效应:

$$\begin{aligned} \Delta_1^s H_m(268 \text{ K}) &= \Delta_1^s H_m(278 \text{ K}) + \int_{278}^{268} \Delta C_p dT \\ &= -9940 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} + (123 - 127) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (268 - 278) \text{ K} \\ &= -9900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-\Delta_1^s H_m(268 \text{ K})}{T} = \frac{9900 \text{ J}}{268 \text{ K}} = 36.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = (-35.62 + 36.94) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

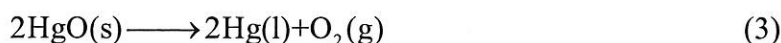
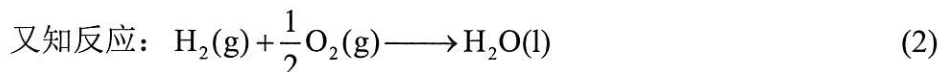
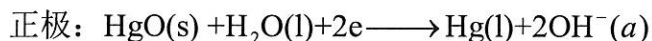
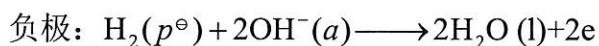
判知为不可逆过程, 又因非体积功为零, 故为自发过程。

因本题为等温等压过程, 也可用吉布斯自由能判据, 为此要计算  $\Delta G$ 。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -9900 \text{ J} - 268 \text{ K} \times (-35.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -353.8 \text{ J}$$

由于  $\Delta G < 0$ , 且无非体积功, 判知过程为自发的。

2. 解: 电池反应如下:



为求反应 (3) 中  $\text{O}_2$  的平衡分压, 先求出该反应的  $\Delta_r G_{m,3}^\ominus$ 。

因为反应 (3) = 2 × [反应 (1) - 反应 (2)], 则:

$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = 2(\Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus)$$

因反应 (1) 处于标准状态下, 故:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,1}^\ominus &= \Delta_r G_{m,1} = -zFE = -zFE^\ominus \\ &= -2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.9261 \text{ V} \\ &= -178.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,3}^\ominus &= 2(\Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus) \\ &= 2 \times (-178.7 + 237.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

又因为:

$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$$

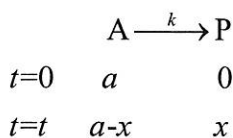
$$117 \times 10^3 = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus}$$

$$\ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} = -47.22$$

$$\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} = e^{-47.22} = 3.11 \times 10^{-21}$$

$$p(\text{O}_2) = 3.11 \times 10^{-21} \times 1.0 \times 10^5 = 3.11 \times 10^{-16} \text{ Pa}$$

3. 解: (1) 对于一级反应:



$$\text{反应速率方程为: } -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x), \text{ 即: } \frac{dx}{(a-x)} = kdt$$

$$\text{定积分: } \int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t kdt; \text{ 故 } \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$\text{所以: } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$27^\circ\text{C 时, } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{5000 \text{ s}} \times \ln 2 = \frac{0.693}{5000 \text{ s}} = 1.39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

(2)  $37^\circ\text{C}$  时: 当反应物浓度降低到其初始值的四分之一时所需的时间

$$t = 1000 \text{ s} \times 2 = 2000 \text{ s}$$

(3)  $37^\circ\text{C}$  时, 速率常数

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{1000 \text{ s}} \times \ln 2 = 6.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

根据 Arrhenius 定律:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{故: } E_a &= \left( \ln \frac{k_2}{k_1} \right) \times \left( \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) = \left( \ln \frac{6.93}{1.39} \right) \times \frac{8.314 \times 300 \times 310}{10} \\ &= (\ln 5) \times \frac{8.314 \times 300 \times 310}{10} \\ &= 1.61 \times \frac{8.314 \times 300 \times 310}{10} = 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$