

2011 年攻读硕士学位研究生入学考试北京市联合命题

物理化学试题

(请把答案写在答题纸上, 写在试题上的答案无效)

一. 选择正确的答案: (每小题 2 分, 共计 50 分)

1. 下列说法中不正确的是:

- (1) 用热力学方法不能测热力学能的绝对值;
- (2) 理想气体的热力学能只与温度有关, 且与气体物质的量成正比;
- (3) N 种气体混合物的热力学能等于混合前 N 种气体的热力学能之和;
- (4) 热力学能是系统状态的单值函数。

2. 在隔离系统内

- (1) 热力学能守恒, 焓守恒;
- (2) 热力学能守恒, 焓不一定守恒;
- (3) 热力学能不一定守恒, 焓守恒;
- (4) 热力学能、焓均不一定守恒。

3. 理想气体从状态 I 等温自由膨胀到状态 II, 可用哪个状态函数的变量来判断过程的自发性。

- (1) ΔG (2) ΔU (3) ΔS (4) ΔH

4. 公式 $dG = -SdT + Vdp$ 可适用下述哪一过程:

- (1) 在 298 K, 100 kPa 下水蒸气凝结成水的过程;
- (2) 在一定温度压力下, 由 $N_2(g) + 3H_2(g)$ 合成 $NH_3(g)$ 的过程;
- (3) 电解水制 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 的过程;
- (4) 理想气体膨胀过程。

5. 下述说法哪个是正确?

- (1) 水的生成焓即是氧的燃烧焓 (2) 水蒸气的生成焓即是氧的燃烧焓

(3) 水的生成焓即是氢气的燃烧焓 (4) 水蒸气的生成焓即是氢气的燃烧焓

6. 对于一个化学反应, 若知其 $\sum \nu_B C_{p,m}(B) > 0$, 则:

- (1) $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度升高而减小;
- (2) $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度升高而增大;
- (3) $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度升高而改变;
- (4) $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化没有规律;

7. 克拉贝龙-克劳修斯方程式可用于:

- (1) 固 \rightleftharpoons 气两相平衡; (2) 固 \rightleftharpoons 液两相平衡;
- (3) 固 \rightleftharpoons 固两相平衡; (4) 液 \rightleftharpoons 液两相平衡。

8. 下列关于偏摩尔量的理解, 错误的是:

- (1) 只有广度性质的物理量才有偏摩尔量;
- (2) 偏摩尔量是广度性质;
- (3) 纯物质的偏摩尔量就是其摩尔量
- (4) 偏摩尔 Gibbs 自由能是化学势

9. 指出关于亨利定律的下列几点说明中, 错误的是:

- (1) 溶质在气相和在溶剂中的分子状态必须相同;
- (2) 溶质必须是非挥发性溶质;
- (3) 温度愈高或压力愈低, 溶液愈稀, 亨利定律愈准确;
- (4) 对于混合气体, 在总压力不太大时, 亨利定律能分别适用于每一种气体, 与其他气体的分压力无关。

10. 当用三角形 (顶点为 ABC) 坐标来表示三组分物系时, 若某物系其组成在平行于底边 BC 的直线上变动时, 则该物系的特点是:

- (1) B 的百分含量不变 (2) A 的百分含量不变
- (3) C 的百分含量不变 (4) B 和 C 的百分含量之比不变

11. 对恒沸混合物的描写, 下列各种叙述中哪一种是不正确的?

1) $f=0$
2) $f=1$
3) $f=3$
4) $f=2$

$$\begin{array}{ll} (1) \quad \Delta_r G_m^0 = 0 & (2) \quad \Delta_r G_m = 0 \\ (3) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 & (4) \quad \sum v_B \mu_B = 0 \end{array}$$

- (1) 随浓度增大而单调地增大;
- (2) 随浓度增大而单调地减小;
- (3) 随浓度增大而先增大后减小;
- (4) 随浓度增大而先减小后增大。

E_1^\ominus ，反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应的电池标准电动势 E_2^\ominus ， E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 的关系为：

$$\begin{aligned} (1) \quad E_2^\Theta &= -2 E_1^\Theta; & (2) \quad E_2^\Theta &= -E_1^\Theta; \\ (3) \quad E_2^\Theta &= 2 E_1^\Theta; & (4) \quad E_2^\Theta &= E_1^\Theta. \end{aligned}$$

(1) 消除电极上的副反应; (2) 减少标准电池的损耗;
(3) 在可逆情况下测定电池电动势; (3) 简便易行。

- (1) 还原电势越正的粒子越容易析出;
- (2) 还原电势越负的粒子越容易析出;
- (3) 还原电势与其超电势之和越正的粒子越容易析出;
- (4) 还原电势与其超电势之和越负的粒子越容易析出。

- (1) 表明它为二级反应;
- (2) 表明了它是双分子反应;
- (3) 表明了反应物与产物分子间的计量关系;
- (4) 表明它为基元反应。

- (1) 与A的起始浓度成反比;
- (2) 与A的起始浓度成正比;
- (3) 与A的起始浓度无关;
- (4) 与A的起始浓度平方成反比。

(1) 一级反应; (2) 二级反应;
(3) 分数级反应; (4) 零级反应。

(1) 较高反应温度; (2) 较低反应温度;
(3) 适中反应温度; (4) 任意反应温度。

共 7 页第 4 页

- (1) 活化能降低 (2) 碰撞频率提高
(3) 活化分子所占比例增加 (4) 碰撞数增加

23. 温度与表面张力的关系是:

- (1) 温度升高表面张力降低;
(2) 温度升高表面张力增加;
(3) 温度对表面张力没有影响;
(4) 不能确定。

24. 描述固体对气体吸附的 BET 公式, 是在朗格缪尔理论的基础上发展而得的, 它与朗格缪尔理论的最主要区别是认为

- (1) 吸附是多分子层的 (2) 吸附是单分子层的
(3) 吸附作用是动态平衡 (4) 固体表面是均匀的

25. 298 K 时, 苯蒸气在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 在苯蒸气压为 40 Pa 时, 覆盖度 $\theta = 0.05$, 当 $\theta = 0.5$ 时, 苯蒸气的压力为

- (1) 400 Pa (2) 760 Pa
(3) 1000 Pa (4) 2000 Pa

二. 回答下列问题: (每小题 5 分, 共计 50 分)

- 1 mol 温度为 T 的理想气体, 经绝热不可逆膨胀, 体积增加一倍, 没有对外做功, 问: (1) 该气体的温度会不会改变? (2) 该气体的熵变为多少? (3) 环境熵有没有变化?
- 可逆热机的效率最高, 在其它条件都相同的前提下, 用可逆热机去牵引火车, 能否使火车的速度加快? 说明原因。
- 100°C、1P° 水向真空中蒸发为 100°C、1P° 水蒸气, 经计算此相变过程的 $\Delta G = 0$, 说明此相变过程是可逆的, 此结论对吗? 为什么?
- 在一恒温封闭的玻璃罩中, 放入两杯液面相同的糖水 (A) 和纯水 (B), 经历若干时间后, 两杯液面的高度将如何变化?

5. 若在容器内只是油与水在一起, 虽然用力振荡, 但静止后仍自动分层, 这是为什么?

6. 如何求强电解质和弱电解质的无限稀释摩尔电导率? 为何要用不同方法?

7. 设计一测定水的离子积 K_w 的原电池, 并写出相应的电极反应和电池反应, 计算 K_w 需要什么数据?

8. 产生极化作用的原因主要有几种? 原电池和电解池的极化现象有何不同?

9. 温度升高时, 反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_{-1}]{k_1, E_1} B$ 的正、逆反应速率都增大, 为什么反应的平衡常数 K 还会随温度而改变?

10. 碰撞理论中为什么要引入概率因子 P ? P 小于 1 的主要原因是什么?

三. 计算题 (每小题 10 分, 共计 50 分)

1. 4 mol 单原子理想气体从始态 750 K, 150 kPa, 先恒容冷却使压力降至 50 kPa, 再恒温可逆压缩至 100 kPa, 单原子理想气体 $C_{V,m} = 1.5R$ 。求整个过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS 。

2. 某水溶液含有非挥发性物质, 水在 271.7K 时凝固, 求:

- (1) 该溶液的正常沸点;
- (2) 298.15K 时该溶液的蒸气压;
- (3) 298.15K 时此溶液的渗透压。

已知水的凝固点降低常数, $K_f = 1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 水的沸点升高常数 $K_b = 0.52K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, 298.15K 时纯水的蒸气压为 3167 Pa。

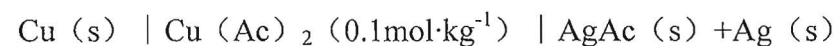
3. $N_2O(g)$ 的热分解反应为 $2N_2O(g) = 2N_2(g) + O_2(g)$, 在一定温度下, 反应的半衰期与初始压力成反比。在 970 K 时, $N_2O(g)$ 的初始压力为 39.2 kPa, 测得半衰期为 1529 s; 在 1030 K 时, $N_2O(g)$ 的初始压力为 48.0 kPa, 测得半衰期为 212 s。

(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;

4. 已知 298K 时下述电池的电动势 $E=0.372\text{V}$ 。



温度升至 308K 时, $E=0.374\text{V}$, 又已知 298K 时 $E^\ominus_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}=0.799\text{V}$,

$E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}=0.337\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 298K 时, 当电池可逆地输出 2mol 电子的电量时, 求电池反应的

$\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, 和 $\Delta_r S_m$ 。设电动势 E 随 T 的变化率有定值。

(3) 求醋酸银 AgAc(s) 的溶度积 K_{sp} 。(设活度系数均为 1)

5. A, B 二组分凝聚系统相图如右图所示,

(1) 列表标明图中各相区的相态及成分;

(2) 绘出样品 a 冷却至 a' 的步冷曲线, 并在曲线的转折处及各段上注明系统的相态及成分的变化情况。

