

2014 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

一. 选择一个正确的答案(本题共计 60 分, 每小题 3 分)

1. 下列说法正确的是:

- A. 温度高的物体含热量多, 温度低的物体含热量少
- B. 热是能量传递的一种不规则形式, 是由于存在温度差造成的
- C. 热和功具有能量的量纲和单位, 因此热和功是能量的一种存在形式
- D. 当对电炉通电时, 电源将热传给电炉

2. 下列说法中错误的是:

- A. 在相变点单组分系统的焓恒定不变
- B. 实际气体不能作冰箱工作介质
- C. 对于某些纯组分, 升华热一定大于蒸发热
- D. 理想气体等温过程热力学能不变

3. 根据熵增加原理, 若从 $\Delta S_{\text{系统}} > 0$ 判定过程一定是自发过程, 那么该系统一定是:

- A. 封闭系统
- B. 敞开系统
- C. 隔离系统
- D. 非隔离系统

4. 下列关于物质规定熵和标准熵不正确的是:

- A. 物质在标准状况下的规定熵也叫标准熵
- B. 存在稳定单质, 完美晶体其规定熵值等于零
- C. 物质的规定熵并不是该物质熵的绝对值
- D. 等温下物质的标准熵是不随压力变化的

5. 关于亨利定律的下列几点说明中，错误的是：
- A. 溶质在气相和在溶剂中的分子状态必须相同
 - B. 溶质必须是非挥发性的
 - C. 温度愈高或压力愈低，溶液愈稀，亨利定律愈准确
 - D. 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，与其它气体的分压无关
6. 克劳修斯—克拉佩龙方程可用于：
- A. 固-气及液-气两相平衡
 - B. 固-液两相平衡
 - C. 固-固两相平衡
 - D. 任意两相平衡
7. 下列叙述中不正确的是：
- A. 标准平衡常数仅是温度的函数
 - B. 催化剂不能改变平衡常数的大小
 - C. 平衡常数发生变化，化学平衡必定发生移动，达到新的平衡
 - D. 化学平衡发生新的移动，平衡常数必定发生变化
8. 测定电解质溶液电导的实验中，所用的电源是：
- A. 普通家用交流电
 - B. 超高频交流电
 - C. 低压直流电
 - D. 中频交流电
9. 电解质溶液的离子平均活度系数受多种因素的影响，当温度一定时，其主要的影响因素是：
- A. 离子的本性
 - B. 共存的其它离子的性质
 - C. 电解质的强弱
 - D. 离子浓度及离子电荷数

10. 下列说法不属于可逆电池特性的是:

- A. 电池的工作过程肯定为热力学可逆过程
- B. 电池放电和充电过程电流无限小
- C. 电池内的化学反应在正逆方向彼此相反
- D. 电池所对应的化学反应 $\Delta_r G_m = 0$

11. 关于液体液接电势 E_j , 正确的说法是:

- A. 无论电池中有无外电流通过, 只要电池中有液体液界存在, E_j 总是存在
- B. 只有两种浓度种类不同的电解质溶液相互接触时 E_j 才存在
- C. 电池中无电流通过时才有 E_j 存在
- D. 只有电流通过时电池才有 E_j 存在

12. 电极极化的结果必使:

- A. 阳极的电极电势升高
- B. 阴极的电极电势升高
- C. 使原电池的阳极电势升高, 使电解池的阴极电势升高
- D. 使原电池的阴极电势升高, 使电解池的阳极电势升高

13. 下列各种叙述中, 正确的是:

- A. 质量作用定律适用于一切化学反应
- B. 在一定条件下, 任一化学反应都有相应的速率方程式
- C. 非基元反应的速率方程式一定与质量作用定律不同
- D. 非基元反应的每一步反应的速率方程式不符合质量作用定律

14. 对一般化学反应, 当温度升高时应该是:

- A. 活化能明显降低
- B. 平衡常数一定变大
- C. 正逆反应的速率常数成比例关系
- D. 反应达到平衡的时间缩短

15. 稳态近似法是处理复杂反应动力学问题的方法之一，它是基于假定化学反应达到稳定态之后，近似地认为：
- A. 反应物浓度不再随时间变化
 - B. 各基元反应的速率常数不变
 - C. 中间产物的浓度不随时间而变化
 - D. 活泼中间产物的浓度基本上不随时间而变化
16. 与阿伦尼乌斯理论相比较，碰撞理论有较大的进步，但以下叙述中不正确的是：
- A. 能说明质量作用定律只适用于基元反应
 - B. 引入几率因子，说明有效碰撞数小于计算值的原因
 - C. 可以从理论上计算速率常数和活化能
 - D. 证明活化能与温度有关
17. 酶催化的主要缺点是：
- A. 选择性不高
 - B. 极易受酶杂质影响
 - C. 催化活性低
 - D. 对温度反应迟钝
18. 关于表面现象，下列说法正确的是：
- A. 毛细管越细，与液体接触时界面张力越大
 - B. 温度越高，增加单位表面时外界做的功越小
 - C. 维持体积不变的气泡埋在液面下越深，附加压力越大
 - D. 同一温度下液体的饱和蒸汽压越大，其界面张力一定越小
19. 下列说法正确的是：
- A. BET 公式和朗缪尔公式一样，都只适用化学吸附
 - B. BET 公式和朗缪尔公式一样，都适用于物理吸附和化学吸附

C. BET 公式适用于化学吸附, 朗缪尔公式只适用于物理吸附

D. BET 公式适用于物理吸附, 朗缪尔公式适用于化学吸附

20. 关于胶粒稳定性, 下列说法正确的是:

A. 溶胶中电解质越少, 溶胶越稳定

B. 胶粒的布朗运动越激烈, 溶胶越稳定

C. 胶团中扩散层里反号离子越多, 溶胶越稳定

D. 胶粒的表面吉布斯能越大, 溶胶越稳定

二. 回答下列问题(本题共计 40 分, 每小题 5 分)

1. 现在有人想利用海洋中不同深度的温度不同, 设计一种循环操作的机器, 使海水的热力学能转换成有用的机械功。这种做法是否违反热力学第二定律? 为什么?

2. 拉乌尔定律和亨利定律有什么区别? 对于理想液态混合物, 它们之间有什么关系?

3. 今有 A、B 两个吸热反应, 其标准平衡常数分别为 $K^{\ominus}(\text{A})$ 和 $K^{\ominus}(\text{B})$, 反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^{\ominus}(\text{A}) > \Delta_r H_m^{\ominus}(\text{B})$, 则温度升高 10 K 时, 哪一个反应的标准平衡常数变化较大, 为什么?

4. FeCl_3 与 H_2O 能形成四种具有相合熔点的水合物:



问该系统组分数是多少? 在等压下最多有几相平衡共存?

5. 请判断电池: $\text{Cu-Zn 合金(固)} | \text{CuSO}_4(\text{溶液}) | \text{Cu(固)}$ 是否为浓差电池, 并写出两个电极反应和电池反应。

6. 在等温下, 加入催化剂能加快反应速率的原因是什么? 如果反应温度升高, 反应速率增加, 其原因是什么?
7. 水与油相互不溶, 为何加入洗衣粉即生成乳状液? 这种乳状液能稳定存在的原因是什么?
8. 将 12 cm^3 , $0.02\text{ mol}\cdot\text{dm}^3$ 的 KCl 溶液和 100 cm^3 , $0.005\text{ mol}\cdot\text{dm}^3$ 的 AgNO_3 溶液混合以制备溶胶, 生成的胶团的结构式如何? 电泳时溶胶朝什么方向移动?

三. 相图题 (本题20分)

Au(A) 和 Bi(B) 能形成异成分熔化合物 (不稳定化合物) Au_2Bi 。Au 和 Bi 的熔点分别为 1336.15°C 和 544.52°C , Au_2Bi 分解温度为 650°C , 此时液相组成为 $x_B=0.65$, 将 $x_B=0.86$ 的熔液冷却到 510°C 时,同时结晶出两种晶体 (Au_2Bi 和 Bi)的混合物。

- (1) 根据实验数据, 绘出 Au-Bi 系统的熔点-组成示意图;
- (2) 说明每个相区的相数、各相的聚集状态及成分、相区的条件自由度;
- (3) 画出组成为 $x(\text{Bi})=0.4$ 的熔液从 1400°C 开始冷却的步冷曲线, 并标明系统降温冷却过程中, 在每一转折点或平台处出现或消失的相。

四. 计算题 (本题共计 30 分, 每小题 10 分)

1. 已知: C 的相对原子质量 $M = 12.011$ 。在 298.15 K 和 100 kPa 下, 金刚石与石墨的摩尔熵分别为 $2.377\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 与 $5.740\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 它们的标准摩尔燃烧焓分别为 $-395.404\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及 $-393.509\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其密度分别为 $3.515\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 $2.260\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 假设二者的密度与压力无关。试计算:

(1) 在 298.15 K, 100 kPa 下, 1 mol 石墨转变为金刚石的 ΔG , 指出何种晶体稳定。

(2) 在 298.15 K 时, 使石墨转变成金刚石, 至少需要多大压力?

2. 反应 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(1) 将其设计成原电池, 利用 $E^\ominus(\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}|\text{MnO}_2|\text{Pt}) = 1.23\text{V}$,

$E^\ominus(\text{Cl}|\text{Cl}_2|\text{Pt}) = 1.358\text{V}$, 判断在标准状态下反应能否正向进行?

(2) 若 MnCl_2 溶液中 Mn^{2+} 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 问要使上述反应正向进行, HCl 浓度至少应为多少? (设活度系数均为 1)

3. 气相反应 $4\text{A} \rightarrow \text{Y} + 6\text{Z}$ 的反应速率常数 k_A 与温度的关系为:

$$\ln(k_A / \text{min}^{-1}) = -\frac{22850}{T / \text{K}} + 22.00$$

并且反应速率与产物浓度无关。求:

(1) 该反应的活化能 E_a ;

(2) 在 950 K 向真空等容容器内充入 A, 初始压力为 10.0 kPa, 计算反应器内压力达 13.0 kPa 需要反应的时间?