

2012 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

(请将答案写在答题纸上, 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)

- 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程, 则
 - 可以从同一始态出发达到同一终态。
 - 不可以达到同一终态。
 - 不能确定以上 A、B 中哪一种正确。
 - 可以达到同一终态, 视绝热膨胀还是绝热压缩而定。
- $\Delta H = Q_p$ 此式适用于哪一个过程:
 - 理想气体从 101325Pa 反抗恒定的 10132.5Pa 膨胀到 10132.5Pa
 - 在 0°C、101325Pa 下, 冰融化成水
 - 电解 CuSO_4 的水溶液
 - 气体从(298K, 101325Pa)可逆变化到(373K, 10132.5Pa)
- 在实际气体的节流膨胀过程中, 哪一组描述是正确的:
 - $Q > 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$
 - $Q = 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta p > 0$
 - $Q = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$
 - $Q < 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$
- 对于等容等熵且不做非体积功的封闭系统的自发过程, 下列关系肯定成立的是:
 - $\Delta G < 0$
 - $\Delta A < 0$
 - $\Delta H < 0$
 - $\Delta U < 0$
- 已知反应 $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的 ΔH , 下列说法中, 何者不正确?
 - ΔH 为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的生成热;
 - ΔH 是 C(g) 的燃烧热;
 - ΔH 与反应的 ΔU 数值不等;
 - ΔH 与反应的 ΔU 数值相等;
- 理想气体从状态 p_1, V_1, T 等温膨胀到 p_2, V_2, T , 此过程的 ΔA 与 ΔG 的关系为

- $\Delta A > \Delta G$
 - $\Delta A < \Delta G$
 - $\Delta A = \Delta G$
 - 无确定关系
- 已知 A, B 两液体可组成无最高或无最低恒沸点的液态完全互溶的系统, 则将某一组成的溶液蒸馏可以获得:
 - 一个纯组分和一个恒沸混合物;
 - 两个恒沸混合物;
 - 两个纯组分。
 - 无法确定
 - 常利用稀溶液的依数性来测定溶质的摩尔质量, 其中最常用来测定高分子溶质摩尔质量的是
 - 蒸气压降低
 - 沸点升高
 - 凝固点降低
 - 渗透压
 - 挥发性溶质溶于溶剂中形成的稀溶液, 溶液的沸点会:
 - 可能升高或降低
 - 升高;
 - 不变
 - 降低
 - 当克劳修斯-克拉贝龙方程应用于凝聚相转变为蒸气时, 则:
 - p 必随 T 之升高而降低
 - p 必不随 T 而变
 - p 必随 T 之升高而变大
 - p 随 T 之升高可变大或减少
 - 某系统存在 C(s) 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 CO(g) 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:

$$\text{H}_2\text{O(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO(g)}$$

$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO(g)}$$

$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$$
 则该系统的独立组分数为:
 - 3;
 - 2;
 - 1;
 - 4。
 - 温度升高时, 固体氧化物的分解压力 (分解反应是吸热反应)
 - 降低;
 - 增大;
 - 恒定;
 - 无法确定。
 - 气相反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 是放热的, 当反应达到平衡时, 可采用下列

哪组条件,使平衡向右移动

- (A) 降低温度和降低压力 (B) 升高温度和增大压力
(C) 升高温度和降低压力 (D) 降低温度和增大压力

14. 热力学第三定律认为:

- (A) 在 0 K 时任何物质的熵等于零;
(B) 在 0 K 时任何晶体的熵等于零;
(C) 在 0 K 时任何完整晶体的熵等于零;
(D) 在 0 K 时任何完整晶体的熵都等于一个定值。

15. 在一定的温度下,当电解质溶液被冲稀时,电导率变化为:

- (A) 强电解质溶液与弱电解质溶液都增大;
(B) 强电解质溶液与弱电解质溶液都减少;
(C) 强电解质溶液减少,弱电解质溶液增大;
(D) 难以确定。

16. 在 25°C 时, 0.002 mol/kg 的 CaCl_2 溶液的平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_1$ 与 CaSO_4 溶液的平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_2$ 是

- (A) $(\gamma_{\pm})_1 > (\gamma_{\pm})_2$ (B) $(\gamma_{\pm})_1 < (\gamma_{\pm})_2$
(C) $(\gamma_{\pm})_1 = (\gamma_{\pm})_2$ (D) 无法确定

17. 电池在恒定温度、压力和可逆情况下放电,则其与环境间的热交换为

- (A) 一定为零 (B) ΔH
(C) $T\Delta S$ (D) 与 ΔH 和 $T\Delta S$ 均无关

18. 实际电解时,在阴极上首先发生还原作用而放电的是

- (A) 标准还原电极电势最大者
(B) 标准还原电极电势最小者
(C) 考虑极化后实际上的不可逆还原电势最大者
(D) 考虑极化后实际上的不可逆还原电势最小者

19. 某一级反应的半衰期在 27°C 时为 5000 s, 在 37°C 时为 1000 s, 则此反应的活

化能为:

- (A) 125 kJ·mol⁻¹; (B) 519 kJ·mol⁻¹;
(C) 53.9 kJ·mol⁻¹; (D) 62 kJ·mol⁻¹。

20. 按照简单碰撞理论,阿仑尼乌斯公式中的指前因子 A 、活化能 E_a 是否与温度 T 有关?

- (A) 仅 A 与 T 有关; (B) 仅 E_a 与 T 有关;
(C) A , E_a 都与 T 有关; (D) A , E_a 都与 T 无关。

21. 对于催化剂特征的描述,那一点是不正确的?

- (A) 催化剂只能缩短反应达到平衡的时间而不能改变平衡状态。
(B) 催化剂在反应前后其化学性质和物理性质都不变。
(C) 催化剂不能改变平衡常数。
(D) 催化剂的加入不能实现热力学上不可能进行的反应。

22. 在一定温度下,若在固体表面上发生某气体的单分子层吸附,则随着气体压力的不断增大,吸附量是:

- (A) 逐渐趋向饱和 (B) 成倍的增加
(C) 恒定不变 (D) 成比例的增加

23. 对于带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和带负电的 Sb_2S_3 溶胶系统的相互作用,下列说法正确的是

- (A) 混合后一定发生聚沉 (B) 混合后不可能聚沉
(C) 聚沉与否取决于正、负电荷量是否接近或相等
(D) 聚沉与否取决于 Fe 和 Sb 结构是否相似

24. 微小晶体与普通晶体相比较,哪一性质是不正确的?

- (A) 微小晶体的溶解度较小 (B) 微小晶体的熔点较低
(C) 微小晶体的溶解度较大 (D) 微小晶体的蒸汽压较大

25. 下列哪点不能用以衡量液体在固体表面上的润湿程度?

- (A) 固液两相接触后物系表面自由能降低的程度

- (B) 固体在液体中分散的程度
- (C) 测定接触角的大小 (对于固体具有光滑平表面时)
- (D) 测定湿润热的大小 (对固体粉末)

二. 回答下列问题: (每小题 5 分, 共计 50 分)

- 热不是状态函数, 而与途径有关。但同样始态、同样终态间不同途径的等容热相同; 同样始态、同样终态间不同途径的等压热相同, 这与热是途径函数是否矛盾? 说明理由。
- 用 1:3 的 N_2 和 H_2 在反应条件下合成氨, 实验测得在 T_1 和 T_2 时放出的热量分别为 $\Delta_r H_m(T_1)$ 和 $\Delta_r H_m(T_2)$, 用 Kirchhoff 定律验证时发现实测值与计算值不符, 试解释原因。

3. (1) 等温等压的可逆相变过程中, 体系的熵变 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

(2) 体系经历一自发过程总有 $\Delta S > 0$

上述两种表述正确吗? 为什么?

- 试回答假如有 1 mol NaCl 固体溶于 20 dm^3 水中形成稀溶液, 在一定温度下, 液面上的蒸气压 $p(H_2O)$ 应大于、小于、还是等于 $p^*(H_2O) \cdot x(H_2O)$? 为什么?
- 在水、苯和苯甲酸的系统中, 若指定温度, 压力和苯中苯甲酸的浓度, 问该系统中最多可能有几个相?
- 今有 (1)、(2) 两个吸热反应, 其标准平衡常数分别为 $K^\ominus(1)$ 和 $K^\ominus(2)$, 反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(1) > \Delta_r H_m^\ominus(2)$, 则温度升高 10 K 时, 哪一个的标准平衡常数变化较大, 为什么?
- 试问电池 $Zn | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag$ 是否为可逆电池? 为什么?
- 温度升高、分子碰撞数增大, 反应速率也增大, 这种说法正确吗?
- 溶胶在热力学上是不稳定体系, 为什么还能够长期存在?
- 油在水面的铺展往往进行到一定程度便不再扩展, 为什么?

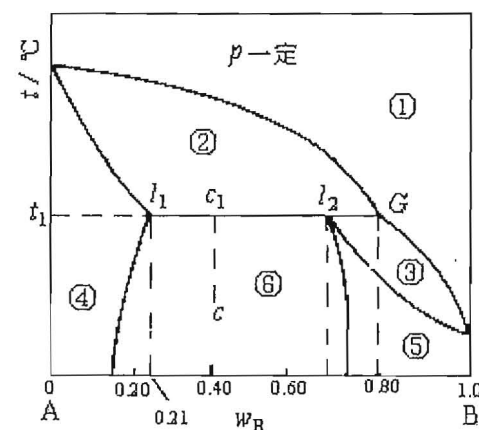
三. (本题 10 分)

在 100°C , 101.3 kPa 下的 1 mol 液态水与 100°C 的热源接触, 使它向真空蒸发成为 100°C , 101.3 kPa 下的水蒸气, 试求该过程的 ΔU , ΔS 和 ΔG 。能否用 ΔG 来判断过程的方向性? 能否用克劳修斯不等式来判断过程的可逆性, 简述一下理由。已知在 100°C , 101.3 kPa 时水的汽化焓为 $40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设蒸气为理想气体。

四. (本题 10 分)

下图为 A, B 二组分气、液平衡系统相图, 横坐标为 B 的质量分数。

- 写出图中①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥各区的相态及组分;
- 10.8 kg 纯 A 液体与 7.2 kg 纯 B 液体混合物加热, 当温度无限接近 t_1 ($t=t_1-dt$) 时, 有哪几个相平衡共存? 各相质量是多少?



五. (本题 15 分)

25°C 时, $\text{Cu}(s) | \text{Cu}_2\text{O}(s) | \text{NaOH}(1.0 \text{ mol/kg}) | \text{HgO}(s) | \text{Hg}(l)$

电池的电动势 $E = 461.7 \text{ mV}$ 。

- 写出上述电池的两电极反应及电池反应;
- 如果电池中的电解质溶液改用 2 mol/kg 的 NaOH 水溶液, 电动势为多少?

(3) 已知 $E^{\ominus}(\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}) = 0.098\text{V}$, 计算 $E^{\ominus}(\text{OH}^-|\text{Cu}_2\text{O}|\text{Cu})$ 。

(4) 已知25℃时, $\text{HgO}(\text{s})$ 分解压力为 $7.9 \times 10^{-16} \text{Pa}$, 求 Cu_2O 的分解压力。

六、 (本题15分)

乙烯热分解反应: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 是一级反应, 在1073.2 K 时, 反应经10 h有转化率为50%的乙烯分解。已知上述反应的活化能为250.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。欲使10 s内有转化率为60%的乙烯分解, 问温度应控制在多少?