download.kaoyan.com

试卷编号：A 卷

河南师范大学
2012 年硕士研究生入学考试业务课试卷

科目代码：624 名称：物理化学 适用专业或方向：物理化学

（必须在答题纸上答题，在试卷上答题无效，答题纸可向监考老师索要）

一、单项选择题（每题 2 分，共计 40 题）

1．一列内燃机火车在我国的铁路上行驶，在下列什么情况下热机效率最低：

(A) 北方的冬天　　(B) 北方的夏天

(C) 南方的冬天　　(D) 南方的夏天

2． 应用盖斯定律时不必要的条件是:

(A) 不做非体积功；

(B) 反应必须在等压或等容条件下进行；

(C) 各反应间及各反应物间温度相同；

(D) 各反应必须是热力学可逆过程或反应必须处于平衡状态。

3． 在 0℃、$2p^{\ominus}$ 下，水的化学势比冰的化学势高低如何：

(A) 高　　(B) 低

(C) 相等　　(D) 不一定

4．同一化学反应，若反应式计量系数写法不同，其平衡常数 $K^{\ominus}$ 和标准吉氏自由能变化 $\Delta G_m^{\ominus}$ 为:

(A) $K^{\ominus}$ 相同，$\Delta G_m^{\ominus}$ 不同　　(B) $K^{\ominus}$ 不同，$\Delta G_m^{\ominus}$ 相同

(C) $K^{\ominus}$,$\Delta G_m^{\ominus}$ 都不同　　(D) $K^{\ominus}$,$\Delta G_m^{\ominus}$ 都相同

5．对于可逆反应 C(固)＋H_2O(气)＝CO(气)＋H_2(气) $\Delta_r H_m^{\ominus}=131 kJ\cdot mol^{-1}$，下列说法哪个正确?

(A) 升高温度平衡常数变大　　(B) 升高温度平衡常数减小

(C) 增加反应压力对平衡无影响　　(D) 升高温度，C 的转化率减小

6． 制备出的纯 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 结晶，为保持其结晶水不变，应和下列什么物质一起放置在密闭容器内?

(A) P_2O_5　　(B) 水　　(C) 空气　　(D) 浓 H_2SO_4

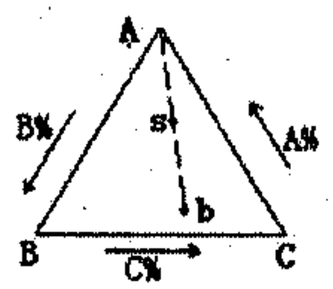
7． 设 S 为某一三组分体系的组成点,若从其析出组分 A 的晶体时,则:

(A) 剩余液相的组成沿 AS 的延长线变化,
且 $W_A : W_L = SA : bS$

(B) 剩余液相的组成不在 AS 的延长线上

(C) 剩余液相的组成在 AS 的延长线上,
且 $W_A : W_L = bS : SA$

(D) 剩余液相的组成在 AS 之间,



download.kaoyan.com

且 $W_A : W_L = bS : bA$
选项中 W_A ,W_L 分别指晶体 A 和剩余液相的重量

8. 在 0℃到 100℃的范围内，液态水的蒸气压 p 与 T 的关系为: lg(p/Pa)= –2265/T+11.101, 某高原地区的气压只有 59 995 Pa,则该地区水的沸点为:
(A) 358.2 K　　(B) 85.2 K　　(C) 358.2 ℃　　(D) 373 K

9. 催化剂能极大地改变反应速率，以下说法不正确的是:
(A) 催化剂改变了反应历程　　(B) 催化剂降低了反应的活化能
(C) 催化剂改变了反应的平衡，以致使转化率大大地提高了
(D) 催化剂能同时加快正向和逆向反应速率

10. 对于恒容均相反应 aA + bB——— gG + hH,若在反应过程中,各物质的反应速率间存在着下列关系: $(1/a)(-dC_A/dt)=(1/b)(-dC_B/dt)=(1/g)(dC_G/dt)=(1/h)(dC_H/dt)$, 则该反应:
(A) 一定是基元反应
(B) 一定是整数级反应
(C) 一定是有级数的反应
(D) 只凭这种关系无法判断它是否为基元反应及其反应级数

11. 在稀溶液中下列反应: $CH_2ICOO^{-1}+SCN^{-1}$ ——— $CH_2(SCN)COO^{-1}+I^{-1}$
若溶液离子强度 I 增大, 该反应的速率常数将:
(A) 增大　(B) 减少　(C) 不变　(D) 无法确定

12. 有些反应，虽然温度条件相同，活化能也很接近，但速率常数却相差很大，按过渡状态理论，其主要原因是:
(A) 活化焓不同　　(B) 活化熵不同
(C) 活化自由能不同　　(D) 活化络合物的振动频率不同

13. 能对 Kohlrausch 的电导经验公式 $\Lambda_m = \Lambda_{\infty m} - AC^{1/2}$ 给于理论上证明的是:
(A) Arrhenius 的电离理论;　(B) Debye-Huckel 离子互吸理论;
(C) Lewis 的离子强度概念;　(D) Onsager 电导理论

14. 计算得出电池反应的电池电动势为负值，表示此电池反应是:
(A) 正向进行　　(B) 逆向进行
(C) 不可逆进行　　(D) 进行方向不确定

15. 减小浓差极化的主要措施是:
(A) 降低温度　　(B) 强烈搅拌
(C) 增大电流密度　　(D) 增大溶液的离子强度

16. 一个储水铁箱上被腐蚀了一个洞， 用一金属片焊接在洞外面以堵漏，为了延长铁箱的寿命， 选哪种金属片为好:
(A) 铜片　(B) 铁片　(C) 铅片　(D) 锌片

17. 把毛细管插入水中，凹面下液体所受的压力（P）与平面所受压力（P_0）相比较:

download.kaoyan.com

(A) P=P。　　(B) P ＜ P。　　(C) P ＞ P。　　(D) 不能确定

18. 表面张力是物质的表面性质，其值与很多因素有关，但它与下列哪个无关:
(A) 温度无关　　(B) 组成无关
(C) 压力无关　　(D) 表面大小无关

19. 通常所说胶体带正电或负电是指下列哪部分而言：
（A）胶核 ；　　（B）胶粒；
（C）胶团　　(D) 扩散层反号离子。

20. 根据 DLVO 理论，溶胶相对稳定的主要因素是:
(A) 胶粒表面存在双电层结构
(B) 胶粒和分散介质运动时产生 ζ 电位
(C) 布朗运动使胶粒很难聚结
(D) 离子氛重叠时产生的电性斥力占优势

二、简答题（每题 5 分，共计 50 分）

21. 如何判断一个已经进行的过程是可逆过程？可逆化学反应是否就是可逆过程？

22. 请指出下列状态函数的改变量作为判别自发过程方向和限度的条件。
ΔU, ΔH, ΔG, ΔF, ΔS

23. 溶剂中加入溶质后，就会使溶液的蒸汽压降低、沸点升高、凝固点降低，且具有渗透压。这种说法是否正确？为什么？

24. N_2O_4 能微量解离成 NO_2 ,若N_2O_4 与 NO_2 均为理想气体,证明 N_2O_4 的离解度 α 与压力的平方根成反比。

25. $CaCO_3$ (s)的高温分解为CaO(s)和CO_2(g)。依据相律说明：当$CaCO_3$ 与CaO的混合物与一定压力的CO_2放在一起时，平衡温度也是一定的。

26. 质量为210的钋的同位素进行β 放射时,其速率常数为0.50×10^{-2} d^{-3}，当此同位素放射性降低6.85%时,问需经多少天？若分解90%的钋需多少天？

27. 碰撞理论有哪些成功和不足之处？

28. 解释电导率和摩尔电导率的概念，说明二者之间的区别与联系。

29. 可逆电池中 $\Delta G = -nFE$ ，证明：$\Delta H = -nFE + nFT(\partial E/\partial T)_P$ 。

30. 在 $a(H^+)=10^{-7}$ 时，某阴极氢析出的超电势是 0.2 V，那么25℃下氢的析出电势是多少？

三、证明题（10 分）

download.kaoyan.com

31. 溴蒸气的存在可促成 N_2O 的热分解反应历程为：

$Br_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Br$

$N_2O + Br \xrightarrow{k_3} N_2 + BrO$

$BrO + N_2O \xrightarrow{k_4} N_2 + O_2 + Br$ 。

已知各基元反应的速度常数和活化能分别为 k_1、k_2、k_3、k_4 与 E_1、E_2、E_3、E_4

用稳态近似法导出 N_2O 分解的速度方程为：$-d[N_2O]/dt = k[Br_2]^{1/2}[N_2O]$；并求出该反应的表观活化能 E_a 。

四、作图题（10分）

32. 已知汞的熔点为－39℃，铊的熔点为 303℃，化合物 Tl_2Hg_5的熔点为15℃，8% 的铊使汞的熔点降到最低温度－60℃，铊和Tl_2Hg_5的最低共熔点温度为 0.4℃，与之相应的低共熔混合物含 41% 的铊。已知：Mr(Tl)＝204.37、Mr(Hg)＝200.59

(1) 试绘出 Hg－Tl 体系的相图（T～W% 图）；

(2) 标出各相区的相态及成分。

五、计算题（每题 10 分，共计 40 分）

33. 1mol Ar 由初态 101.33 kPa、32.82dm^3 经可逆等容过程，到压力为 177.33 kPa 的终态，计算此过程的 W、Q、ΔU、ΔH 及终态的规定熵。

已知 $S^\ominus$ (298K)＝154.72 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，视 Ar 为单原子理想气体。

34. 在溶质可挥发的理想稀溶液里，若平衡气相和液相中溶剂 A 的组成分别为 y_A＝0.89、x_A＝0.85，纯 A 的蒸气压为 50kPa，则 B 的亨利系数 k_x 为多少？

35. 291K时，CaF_2 饱和溶液的电导率为$3.86\times10^{-3} S \cdot m^{-1}$。配制该溶液的水的电导率为 $1.50\times10^{-4} S \cdot m^{-1}$，$\frac{1}{2}Ca^{2+}$ 和 F^- 的极限摩尔电导率 λ_m^∞ 分别为5.10×10^{-3} $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 和 $4.70\times10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，设 CaF_2 在水溶液中完全电离，请计算 CaF_2 的溶解度和溶度积。

36. （1）将$H_2(p^\ominus) + I_2(s) \equiv 2HI(a_\pm=1)$ 设计成原电池；

（2）求此电池的$E^\ominus$ 及25℃下电池反应的标准平衡常数$K^\ominus$；

（3）若反应式写成 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}I_2(s) \equiv HI(a_\pm=1)$时，电池的 $E^\ominus$ 及反应的 $K^\ominus$ 与（2）中求出的值是否相同，为什么？（已知$E^\ominus(I^- | I_2 | Pt) = 0.5362V$）