

# 2007 年硕士研究生入学考试试题

科目名称: 物理化学

共 2 页 第 1 页

请将试题做在答题纸上, 在题签上做题无效。

## 一、单项选择题 (45 分)

- 在反应 1 和 2 中, 已知  $\Delta_r G_m(1) < \Delta_r G_m(2)$ , 则 1 和 2 反应速率的关系为 ( )。  
A. 反应 1 的速率必大于反应 2 的速率  
B. 反应 2 的速率必大于反应 1 的速率  
C. 反应 1 和反应 2 的速率必相等  
D. 不能确定
- 在  $-20^\circ\text{C}$  和  $101325\text{Pa}$  下,  $1\text{mol}$  的过冷水结成冰, 则系统、环境及总熵变应该是 ( )。  
A.  $\Delta S_{\text{系}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{总}} < 0$   
B.  $\Delta S_{\text{系}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{总}} > 0$   
C.  $\Delta S_{\text{系}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{总}} < 0$   
D.  $\Delta S_{\text{系}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{总}} > 0$
- $1\text{mol}$  理想气体在温度  $T$  时经一等温可逆膨胀, 则对于体系 ( )。  
A.  $\Delta U > 0$   
B.  $\Delta H > 0$   
C.  $\Delta S > 0$   
D.  $\Delta S < 0$
- 将一毛细管插入水中, 毛细管中水面上升  $5\text{cm}$ , 在  $3\text{cm}$  处将毛细管拆断, 这时毛细管上端 ( )。  
A. 水不断溢出  
B. 水面呈凸面  
C. 水面呈凹形弯月面  
D. 水面呈水平面
- $1\text{mol}$  理想气体经绝热自由膨胀使体积增大 10 倍时, 体系的熵变为 ( )。  
A.  $\Delta S = 0$   
B.  $\Delta S = 19.1\text{J/K}$   
C.  $\Delta S > 19.1\text{J/K}$   
D.  $\Delta S < 19.1\text{J/K}$
- 液态水在  $100^\circ\text{C}$  及  $101325\text{Pa}$  下气化, 则 ( )。  
A.  $\Delta H = 0$   
B.  $\Delta S = 0$   
C.  $\Delta A = 0$   
D.  $\Delta G = 0$
- 下列各式中表示偏摩尔量的是 ( )。  
A.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_C (C \neq B)}$   
B.  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_C (C \neq B)}$   
C.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, P, n_C (C \neq B)}$   
D.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_C (C \neq B)}$
- 对于理想气体的可逆绝热压缩过程, 正确的是 ( )。  
A.  $\Delta U = 0$   
B.  $\Delta A = 0$   
C.  $\Delta S = 0$   
D.  $\Delta G = 0$
- 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.  $\Delta H$   
C.  $T \Delta S$   
D. 与  $\Delta H$  和  $T \Delta S$  均无关。
- 对于恒沸混合物, 下列说法中错误的是 ( )。  
A. 不具有确定组成  
B. 平衡时气相和液相组成相同  
C. 其沸点随外压的改变而改变  
D. 与化合物一样具有确定组成
- 下列过程中能适用方程  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  的是 ( )。  
A.  $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$   
B.  $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$   
C.  $\text{HgCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HgCl}(\text{g})$   
D.  $\text{N}_2(\text{g}, T_1, p_1) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}, T_2, p_2)$
- 电解时, 在阳极上首先发生氧化反应的是 ( )。  
A. 标准还原电势最大者  
B. 标准还原电势最小者  
C. 考虑极化后实际析出电势最大者  
D. 考虑极化后实际析出电势最小者
- 已知  $373\text{K}$  时液体 A 的饱和蒸气压为  $10^5\text{Pa}$ , 液体 B 的饱和蒸气压为  $0.5 \times 10^5\text{Pa}$ 。设 A 和 B 构成理想溶液, 则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 在气相中 A 的摩尔分数为 ( )。  
A. 1  
B. 1/2  
C. 2/3  
D. 1/3
- 一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B, 静置足够长时间后发现 ( )。  
A. A 杯水减少, B 杯水满后不再变化  
B. A 杯变成空杯, B 杯水满后溢出  
C. B 杯水减少, A 杯水满后不再变化  
D. B 杯水减少至空杯, A 杯水满后溢出
- 对于一个化学反应, 影响其平衡常数数值的因素是 ( )。  
A. 反应物的浓度  
B. 催化剂  
C. 产物的浓度  
D. 温度

- 二、已知  $C_{p,m}(\text{水}) = 75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(\text{冰}) = 37.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = 5857.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求 263K、100kPa 下, 1mol 冰融化成水这一过程中的熵变, 并判断此过程的方向性。(15 分)
- 三、已知  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$  的速率常数为  $4.8 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。问反应的半衰期是多少? 当初始压力  $P_0 = 66.66 \text{ kPa}$  时, 反应开始 10s 后总压力  $P_t$  为多少? (10 分)
- 四、今将某物质 A 放入一反应器内, 反应 1 小时消耗掉 75%, 试问反应 2 小时还剩下多少? 如果此反应为 1、一级反应 2、二级反应 3、零级反应 (15 分)

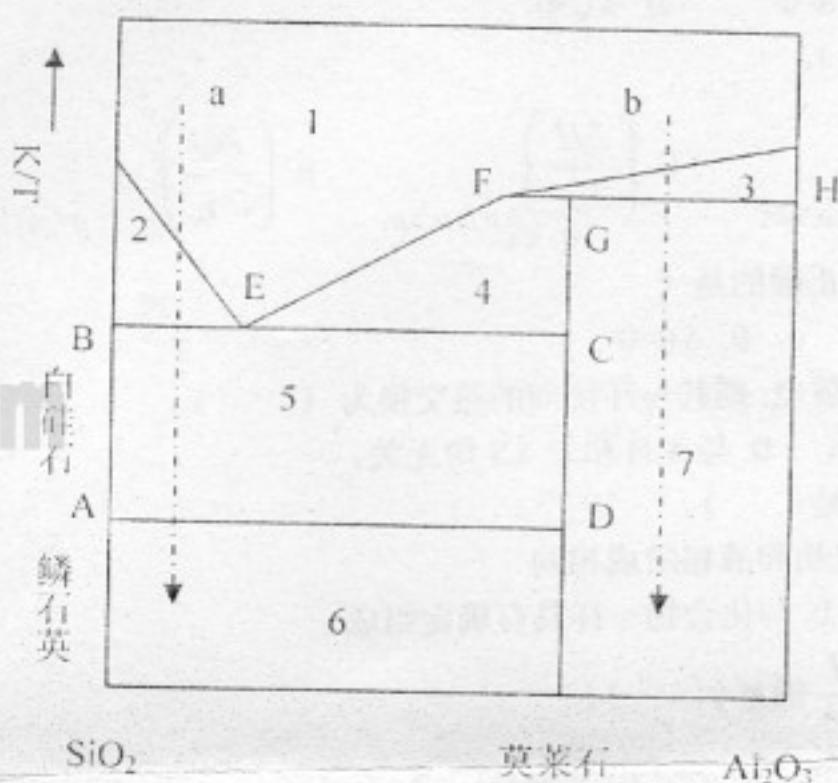
五、已知 25℃ 时 (1)  $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) | \text{HNO}_3(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}), \text{Pt}$   $E_1^\ominus = 0.126 \text{ V}$

(2)  $\text{Pb}, \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}), \text{Pt}$   $E_2^\ominus = 0.351 \text{ V}$

计算  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  的溶度积  $K_{\text{sp}}^\ominus$ 。(20 分)

六、计算在 101.325kPa 且  $\text{O}_2$  的摩尔分数为 0.21 的空气中加热纯  $\text{Ag}_2\text{O}$  的开始分解温度和分解温度。已知  $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = (58576 - 122T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

七、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  二组分凝聚系统相图如图所示。(1) 指出各相区的稳定相; (2) 写出三相线 FGH 和 BEC 的相平衡关系; (3) 画出 a、b 系统的步冷曲线并说明所发生的相变过程 (20 分)。



八、根据热力学数据和热力学原理解决下列问题。已知:

	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{石墨})$
$\Delta_c H_B^\ominus(298)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-5.51 \times 10^6$	/	/	/	/
$\Delta_f H_B^\ominus(298)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	/	$-3.93 \times 10^5$	$-2.86 \times 10^5$	/	/
$S_B^\ominus(298)/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	463.23	/	/	130.46	6.69

设  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  和  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  均为理想气体。

- a) 试求 25℃ 下,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  生成反应的平衡常数  $K_p^\ominus$ 。
- b) 增加压力对提高  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  的产率是否有利? 列出相应关系式说明为什么?
- c) 升高温度对提高  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  的产率是否有利? 列出相应关系式说明为什么? (15 分)