

## 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  $\text{CuSO}_4$  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  $\Delta H$ , 下列说法中, 何者不正确?
  - $\Delta H$  为  $\text{CO}_2(\text{g})$  的生成热;
  - $\Delta H$  是  $\text{C(g)}$  的燃烧热;
  - $\Delta H$  与反应的  $\Delta U$  数值不等;
  - $\Delta H$  与反应的  $\Delta U$  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  $\Delta A$  与  $\Delta G$  的关系为

(A)  $\Delta A > \Delta G$       (B)  $\Delta A < \Delta G$       (C)  $\Delta A = \Delta G$       (D) 无确定关系

7. 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:

- (A) 一个纯组分和一个恒沸混合物;      (B) 两个恒沸混合物;  
(C) 两个纯组分。      (D) 无法确定

8. 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

- (A) 蒸气压降低      (B) 沸点升高  
(C) 凝固点降低      (D) 渗透压

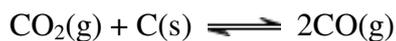
9. 挥发性溶质溶于溶剂中形成的稀溶液, 溶液的沸点会:

- (A) 可能升高或降低      (B) 升高;  
(C) 不变      (D) 降低

10. 当克劳修斯-克拉贝龙方程应用于凝聚相转变为蒸气时, 则:

- (A)  $p$  必随  $T$  之升高而降低      (B)  $p$  必不随  $T$  而变  
(C)  $p$  必随  $T$  之升高而变大      (D)  $p$  随  $T$  之升高可变大或减少

11. 某系统存在 C(s)、H<sub>2</sub>O(g)、CO(g)、CO<sub>2</sub>(g)、H<sub>2</sub>(g) 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该系统的独立组分数为:

- (A) 3;      (B) 2;      (C) 1;      (D) 4。

12. 温度升高时, 固体氧化物的分解压力 (分解反应是吸热反应)

- (A) 降低;      (B) 增大;  
(C) 恒定;      (D) 无法确定。

13. 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  $\text{CaCl}_2$  溶液的平均活度系数  $(\gamma_{\pm})_1$  与  $\text{CaSO}_4$  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)  $\Delta H$   
(C)  $T\Delta S$                       (D) 与  $\Delta H$  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 $27^{\circ}\text{C}$ 时为 $5000\text{ s}$ ，在 $37^{\circ}\text{C}$ 时为 $1000\text{ s}$ ，则此反应的活化能为：
- (A)  $125\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；      (B)  $519\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；  
(C)  $53.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；      (D)  $62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
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 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 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  $\text{Fe}$  和  $\text{Sb}$  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)

1. 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。

2. 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?

4. 试回答假如有 1 mol NaCl 固体溶于  $20 \text{ dm}^3$  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?

5. 在水、苯和苯甲酸的系统, 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?

6. 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?

7. 试问电池  $Zn | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag$  是否为可逆电池? 为什么?

8. 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?

9. 溶胶在热力学上是不稳定体系, 为什么还能够长期存在?

10. 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  $100^{\circ}\text{C}$ ， $101.3\text{ kPa}$  下的  $1\text{ mol}$  液态水与  $100^{\circ}\text{C}$  的热源接触，使它向真空蒸发成为  $100^{\circ}\text{C}$ ， $101.3\text{ kPa}$  下的水蒸气，试求该过程的  $\Delta U$ ， $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。能否用  $\Delta G$  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  $100^{\circ}\text{C}$ ， $101.3\text{ kPa}$  时水的汽化焓为  $40.64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，设蒸气为理想气体。

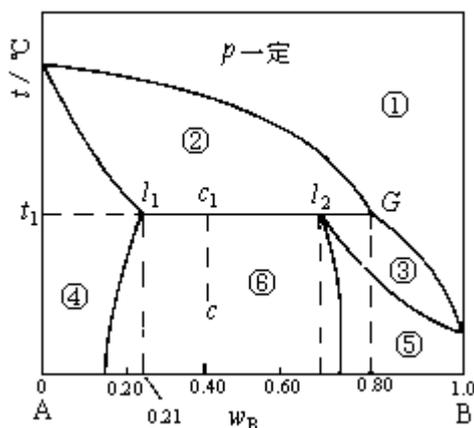
### 四. (本题 10 分)

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。

(1) 写出图中①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥各区的相态及组分；

(2)  $10.8\text{ kg}$  纯 A 液体与  $7.2\text{ kg}$  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)

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

电池的电动势  $E = 461.7\text{ mV}$ 。

(1) 写出上述电池的两电极反应及电池反应；

(2) 如果电池中的电解质溶液改用  $2\text{ mol/kg}$  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  $25^\circ\text{C}$  时， $\text{HgO}(\text{s})$  分解压力为  $7.9 \times 10^{-16} \text{Pa}$ ，求  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $1073.2 \text{ K}$  时，反应经  $10 \text{ h}$  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  $10 \text{ s}$  内有转化率为  $60\%$  的乙烯分解，问温度应控制在多少？