

## 2011 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

(请把答案写在答题纸上)

#### 一. 选择正确的答案: (每小题 2 分, 共计 50 分)

1. 下列说法中不正确的是:

- (1) 用热力学方法不能测热力学能的绝对值;
- (2) 理想气体的热力学能只与温度有关, 且与气体物质的量成正比;
- (3)  $N$  种气体混合物的热力学能等于混合前  $N$  种气体的热力学能之和;
- (4) 热力学能是系统状态的单值函数。

2. 在隔离系统内

- (1) 热力学能守恒, 焓守恒;
- (2) 热力学能守恒, 焓不一定守恒;
- (3) 热力学能不一定守恒, 焓守恒;
- (4) 热力学能、焓均不一定守恒。

3. 理想气体从状态 I 等温自由膨胀到状态 II, 可用哪个状态函数的变量来判断过程的自发性。

- (1)  $\Delta G$       (2)  $\Delta U$       (3)  $\Delta S$       (4)  $\Delta H$

4. 公式  $dG = -SdT + Vdp$  可适用下述哪一过程:

- (1) 在 298 K, 100 kPa 下水蒸气凝结成水的过程;
- (2) 在一定温度压力下, 由  $N_2(g) + 3H_2(g)$  合成  $NH_3(g)$  的过程;
- (3) 电解水制  $H_2(g)$  和  $O_2(g)$  的过程;
- (4) 理想气体膨胀过程。

5. 下述说法哪个是正确?

- (1) 水的生成焓即是氧的燃烧焓      (2) 水蒸气的生成焓即是氧的燃烧焓

(3) 水的生成焓即是氢气的燃烧焓 (4) 水蒸气的生成焓即是氢气的燃烧焓

6. 对一个化学反应, 若知其  $\sum \nu_B C_{p,m}(B) > 0$ , 则:

- (1)  $\Delta_r H_m^\ominus$  随温度升高而减小;
- (2)  $\Delta_r H_m^\ominus$  随温度升高而增大;
- (3)  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度升高而改变;
- (4)  $\Delta_r H_m^\ominus$  随温度变化没有规律;

7. 克拉贝龙-克劳修斯方程式可用于:

- (1) 固  $\rightleftharpoons$  气两相平衡;
- (2) 固  $\rightleftharpoons$  液两相平衡;
- (3) 固  $\rightleftharpoons$  固两相平衡;
- (4) 液  $\rightleftharpoons$  液两相平衡。

8. 下列关于偏摩尔量的理解, 错误的是:

- (1) 只有广度性质的物理量才有偏摩尔量;
- (2) 偏摩尔量是广度性质;
- (3) 纯物质的偏摩尔量就是其摩尔量
- (4) 偏摩尔 Gibbs 自由能是化学势

9. 指出关于亨利定律的下列几点说明中, 错误的是:

- (1) 溶质在气相和在溶剂中的分子状态必须相同;
- (2) 溶质必须是非挥发性溶质;
- (3) 温度愈高或压力愈低, 溶液愈稀, 亨利定律愈准确;
- (4) 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, 与其他气体的分压力无关。

10. 当用三角形 (顶点为 ABC) 坐标来表示三组分物系时, 若某物系其组成在平行于底边 BC 的直线上变动时, 则该物系的特点是:

- (1) B 的百分含量不变
- (2) A 的百分含量不变
- (3) C 的百分含量不变
- (4) B 和 C 的百分含量之比不变

11. 对恒沸混合物的描写, 下列各种叙述中哪一种是不正确的?



17. 电解金属盐水溶液时：
- (1) 还原电势越正的粒子越容易析出；
  - (2) 还原电势越负的粒子越容易析出；
  - (3) 还原电势与其超电势之和越正的粒子越容易析出；
  - (4) 还原电势与其超电势之和越负的粒子越容易析出。
18. 对于任意给定的化学反应  $A+B \longrightarrow 2Y$ ，则在动力学研究中：
- (1) 表明它为二级反应；
  - (2) 表明了它是双分子反应；
  - (3) 表明了反应物与产物分子间的计量关系；
  - (4) 表明它为基元反应。
19. 二级反应  $2A \longrightarrow Y$  其半衰期：
- (1) 与A的起始浓度成反比；
  - (2) 与A的起始浓度成正比；
  - (3) 与A的起始浓度无关；
  - (4) 与A的起始浓度平方成反比。
20. 反应  $A \longrightarrow Y$  当实验测得反应物A的浓度  $[c_A]$  与时间  $t$  成线性关系时则该反应为：
- (1) 一级反应；
  - (2) 二级反应；
  - (3) 分数级反应；
  - (4) 零级反应。
21. 在反应  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, A \xrightarrow{k_3} D$  中，活化能  $E_1 > E_2 > E_3$ ，C是所需要的产物，从动力学角度考虑，为了提高产物C的产量，选择反应温度时应选择：
- (1) 较高反应温度；
  - (2) 较低反应温度；
  - (3) 适中反应温度；
  - (4) 任意反应温度。
22. 根据简单碰撞理论，温度增加反应速率提高的主要原因是：

- (1) 活化能降低
- (2) 碰撞频率提高
- (3) 活化分子所占比例增加
- (4) 碰撞数增加

23. 温度与表面张力的关系是：

- (1) 温度升高表面张力降低；
- (2) 温度升高表面张力增加；
- (3) 温度对表面张力没有影响；
- (4) 不能确定。

24. 描述固体对气体吸附的 BET 公式，是在朗格缪尔理论的基础上发展而得的，它与朗格缪尔理论的最主要区别是认为

- (1) 吸附是多分子层的
- (2) 吸附是单分子层的
- (3) 吸附作用是动态平衡
- (4) 固体表面是均匀的

25. 298 K 时，苯蒸气在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式，在苯蒸气压为 40 Pa 时，覆盖度  $\theta = 0.05$ ，当  $\theta = 0.5$  时，苯蒸气的压力为

- (1) 400 Pa
- (2) 760 Pa
- (3) 1000 Pa
- (4) 2000 Pa

**二. 回答下列问题： (每小题 5 分，共计 50 分)**

1. 1mol 温度为  $T$  的理想气体，经绝热不可逆膨胀，体积增加一倍，没有对外做功，问：(1) 该气体的温度会不会改变？(2) 该气体的熵变为多少？(3) 环境熵有没有变化？
2. 可逆热机的效率最高，在其它条件都相同的前提下，用可逆热机去牵引火车，能否使火车的速度加快？说明原因。
3.  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{P}^{\circ}$  水向真空中蒸发为  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{P}^{\circ}$  水蒸气，经计算此相变过程的  $\Delta G=0$ ，说明此相变过程是可逆的，此结论对吗？为什么？
4. 在一恒温封闭的玻璃罩中，放入两杯液面相同的糖水 (A) 和纯水 (B)，经历若干时间后，两杯液面的高度将如何变化？

5. 若在容器内只是油与水在一起，虽然用力振荡，但静止后仍自动分层，这是为什么？
6. 如何求强电解质和弱电解质的无限稀释摩尔电导率？为何要用不同方法？
7. 设计一测定水的离子积  $K_w$  的原电池，并写出相应的电极反应和电池反应，计算  $K_w$  需要什么数据？
8. 产生极化作用的原因主要有几种？原电池和电解池的极化现象有何不同？
9. 温度升高时，反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_{-1}]{k_1, E_1} B$  的正、逆反应速率都增大，为什么反应的平衡常数  $K$  还会随温度而改变？
10. 碰撞理论中为什么要引入概率因子  $P$ ？ $P$  小于 1 的主要原因是什么？

### 三. 计算题

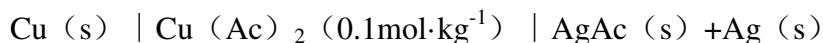
(每小题 10 分，共计 50 分)

1. 4 mol 单原子理想气体从始态 750 K, 150 kPa, 先恒容冷却使压力降至 50 kPa, 再恒温可逆压缩至 100 kPa, 单原子理想气体  $C_{V, m}=1.5R$ 。求整个过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 。
2. 某水溶液含有非挥发性物质, 水在 271.7K 时凝固, 求:
  - (1) 该溶液的正常沸点;
  - (2) 298.15K 时该溶液的蒸气压;
  - (3) 298.15K 时此溶液的渗透压。
 已知水的凝固点降低常数,  $K_f = 1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1}$  水的沸点升高常数  $K_b=0.52K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ , 298.15K 时纯水的蒸气压为 3167 Pa。
3.  $N_2O(g)$  的热分解反应为  $2N_2O(g) = 2N_2(g) + O_2(g)$ , 在一定温度下, 反应的半衰期与初始压力成反比。在 970 K 时,  $N_2O(g)$  的初始压力为 39.2 kPa, 测得半衰期为 1529 s; 在 1030 K 时,  $N_2O(g)$  的初始压力为 48.0 kPa, 测得半衰期为 212 s。
  - (1) 判断该反应的级数;

(2) 计算两个温度下的速率常数;

(3) 求反应的实验活化能;

4. 已知 298K 时下述电池的电动势  $E=0.372V$ 。



温度升至 308K 时,  $E=0.374V$ , 又已知 298K 时  $E^\ominus_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}=0.799V$ ,  
 $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}=0.337V$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 298K 时, 当电池可逆地输出 2mol 电子的电量时, 求电池反应的

$\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$ , 和  $\Delta_r S_m$ 。设电动势  $E$  随  $T$  的变化率有定值。

(3) 求醋酸银  $\text{AgAc(s)}$  的溶度积  $K_{sp}$ 。(设活度系数均为 1)

5. A, B 二组分凝聚系统相图如右图所示,

(1) 列表标明图中各相区的相态及成分;

(2) 绘出样品  $a$  冷却至  $a'$  的步冷曲线, 并在曲线的转折处及各段上注明系统的相态及成分的变化情况。

