

2010 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，写在试题上的答案无效）

一、选择题（本题共 48 分，每题 2 分）

- 1、 某系统分别经两条不同途径 1 和 2，从 A 状态变到 B 状态，下列等式中正确的是
- A. $S_1 = S_2$ B. $\Delta U_1 + \Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta H_1$
- C. $Q_1 = Q_2$ D. $\Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta H_1 + \Delta H_2$
- 2、 某理想气体从 0°C、1MPa 的初态，对抗恒定外压 0.1MPa 绝热膨胀至 16.9 L；若绝热可逆膨胀至 0.1MPa，其终态体积将
- A. 等于 16.9 L B. 大于 16.9 L
- C. 小于 16.9 L D. 缺少条件无法确定
- 3、 液体在其沸点汽化时，若将蒸汽视为理想气体，由于温度恒定，则
- A. 内能不变 B. 焓不变
- C. 无热效应 D. 蒸汽压不变
- 4、 下列等式中正确的是
- A. $\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$
- B. $\Delta_c H_m^\ominus(\text{金刚石}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$
- C. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO})$
- D. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, g}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2)$
- 5、 根据热力学第三定律，纯物质非 0 K 温度下的熵值
- A. 总大于零 B. 由过程是吸热还是放热决定
- C. 总小于零 D. 由可逆过程是吸热还是放热决定

6、当缺乏数据时，下列近似中，不合理的是

A. $\Delta H_m^\ominus(T) \approx \Delta H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

B. $\Delta S_m^\ominus(T) \approx \Delta S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

C. $\Delta G_m^\ominus(T) \approx \Delta G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

D. 凝聚态反应 $\Delta H_m^\ominus(T) \approx \Delta U_m^\ominus(T)$

7、水在常温下自动挥发，下列说法中，不正确的是

A. 是吸热过程

B. 水蒸气未饱和

C. 是熵增过程

D. 水的饱和蒸汽压小于当时气相水分压

8、下列说法或等式中，正确的是

A. 单质的标准摩尔生成焓均为零

B. $S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$

C. 单质的标准摩尔熵为零

D. $G_m^\ominus(\text{石墨}) = 0$

9、下列稀溶液中，溶质一定不服从亨利定律的是

A. NH_3 水溶液

B. O_2 溶于水

C. HCl 溶于苯

D. 乙醇水溶液

10、液态溶液中某组分 A 的饱和蒸汽压 p_A 与同温度下的纯液体 A 的饱和

蒸汽压 p_A^* 相比较

A. 总有 $p_A^* = p_A$

B. 总有 $p_A^* > p_A$

C. 总有 $p_A^* < p_A$

D. 无法确定

11、具有相同温度压力的等摩尔的液体 A、B，在该温度压力下混合成理想液态混合物，混合过程将

A. 吸热

B. $\Delta U = 0$

C. 放热

D. $\Delta G = 0$

- 12、一定温度压力下 A、B 组成的二元液体混合物，当 B 组分的 G_B 随 x_B 的增加而增加时，A 组分的 G_A 随 x_B 的增加将
- A. 增加 B. 可能增加也可能减小
C. 减小 D. 可能不变
- 13、同温同质量摩尔浓度的蔗糖水溶液 A 与食盐水溶液 B 的沸点比较
- A. $T_b(A)=T_b(B)$ B. $T_b(A)>T_b(B)$
C. $T_b(A)<T_b(B)$ D. 食盐为电解质无法比较
- 14、常压下 CHCl_3 与水部分互溶达两相平衡，该系统的
- A. $C=2, f=1$ B. $C=1, f=1$
C. $C=2, f=2$ D. $C=1, f=0$
- 15、硫有正交硫和单斜硫 2 种晶型，对于纯硫系统，下列说法不正确的是
- A. 一定条件下正交硫和单斜硫可以共存
B. 总可以找到气态硫、液态硫、正交硫和单斜硫共存的条件
C. 最多只能三相共存
D. 最小自由度为零
- 16、下列各组数据中最接近纯水三相点的是
- A. 0°C 、101 kPa B. 0°C 、0.610 kPa
C. 0.01°C 、0.610 kPa D. 0.01°C 、101 kPa
- 17、水(A)—苯酚(B)的共轭溶液中，已知某一温度下，水相酚的质量分数为 0.17，酚相酚的质量分数为 0.55。若将 90 g 水与 30 g 苯酚混合，平衡时水相的质量是
- A. 25.3 g B. 90 g
C. 0.25 g D. 94.7 g
- 18、 25°C 下，理想气体反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，其平衡常数 $K^\ominus=0.148$ 。

当该温度下反应器内的 N_2O_4 、 NO_2 分压分别为 200 kPa 和 50 kPa 时，反应的方向为

- A. 正向
- B. 逆向
- C. 正向至两物质分压相等
- D. 无法判断

19、对于反应： $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，在常温常压下是放热熵减的过程。为增加 CO 平衡转化率，适合的条件为

- A. 升温、加压
- B. 加入局外气体及催化剂
- C. 降温、加入催化剂
- D. 增加水蒸气在原料中的比例

20、对于一定温度浓度不同的乙酸溶液，下列说法正确的是

- A. 浓度越大 pH 值越大
- B. K^\ominus 相同但解离度不同
- C. 浓度越大解离度越大
- D. 浓度越小 pH 越大解离度越小

21、已知某反应的 $\Delta G_m^\ominus(298 \text{ K}) < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，下列说法不正确的是

- A. 正向自发倾向很大
- B. 平衡常数很大
- C. 转化率不一定很高
- D. 速率常数很大

22、一定温度下，基元反应 $2\text{A} \rightarrow \text{P}$ 中，使反应物 A 的半衰期减小的方法是

- A. 增大 A 的初始浓度
- B. 减小 A 的初始浓度
- C. 增大 P 的浓度
- D. 减小 P 的浓度

23、常温下在水中加入下列物质，一定不能降低液体表面张力的是

- A. 食盐
- B. 食醋
- C. 洗衣粉
- D. 卵磷脂

24、101 kPa 下加热液体，下列叙述正确的是

- A. 液体蒸汽压达到 101 kPa 时开始沸腾
- B. 表面张力小的液体不会过热
- C. 同条件下表面张力越大的液体过热温度越高
- D. 溶入任何溶质，都使沸点升高

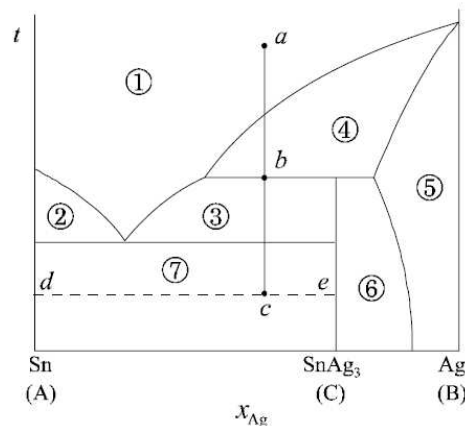
二、 回答题（本题共 30 分， 每小题 6 分）

- 1、 纯物质的化学势随温度及压力的变化是怎样的？
- 2、 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 溶于水发生解离 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $\Delta H_m^\ominus(298\text{ K}) = 9.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 问： 温度对其溶解倾向有何影响？ 说明理由。
- 3、 101 kPa 的水在恒温 100°C 下向真空蒸发成为 101 kPa 的水蒸气， 试分析该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔS 、 ΔG 的正或负。
- 4、 溶剂中加入溶质后， 就会使溶液的蒸汽压降低， 沸点升高， 凝固点下降， 这种说法是否正确？ 说明理由。
- 5、 试用开尔文方程说明人工降雨的基本原理。

三、 相图分析题（本题 18 分）

Sn 和 Ag 的二元液固平衡相图示意图， 如下图所示。

- (1) 指出图中各相区的相；
- (2) 熔融液从 a 点冷却到 b 点时， 有什么新相析出？ 这时系统的自由度是多少？
- (3) 当进一步冷却到 c 点时， 系统两相物质的量之比如何表示？



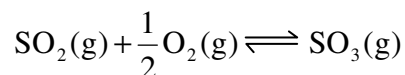
四、 计算题（本题 18 分）

已知在 298K 时， 下列物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus 如下：

	SO ₃	SO ₂	O ₂
$\Delta_f H_m^\ominus(\text{B})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-395.76	-296.90	0
$S_m^\ominus(\text{B})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	256.60	248.11	205.04

总压力为 p^\ominus ，反应前气体中含 SO₂（摩尔分数）0.06，O₂（摩尔分数）

0.12，其余为惰性气体。求反应：

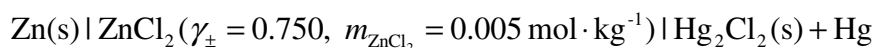


(1) 在 298K 时的平衡常数 K_p^\ominus 。

(2) 在什么温度反应达平衡时有 80% 的 SO₂ 被转化？（设反应 $\Delta C_p = 0$ ）

五、计算题（本题 18 分）

298K 时，下列电池的电动势为 1.227V：



(1) 写出该电池的电极反应和电池反应。

(2) 试求该电池的标准电动势 E^\ominus 。

六、计算题（本题 18 分）

在一恒容均相反应系统中，某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比。在不同起始压力和温度下，测得分解反应的半衰期如下：

T / K	967	1030
p_0 / kPa	39.20	48.00
$t_{1/2} / \text{s}$	1520	212

(1) 试推断其反应级数，并计算两种温度时的 k 值。

(2) 求反应的实验活化能。

(3) 求 967 K 时 Arrhenius 经验式中的指前因子。