

2016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、选择一个正确的答案: (本题共计 60 分, 每小题 2 分)

1、在隔离系统内:

- (A) 热力学能守恒, 焓守恒
- (B) 热力学能守恒, 焓不一定守恒
- (C) 热力学能不一定守恒, 焓守恒
- (D) 热力学能、焓均不一定守恒

2、下列说法正确的是:

- (A) 温度高的物体含热量多, 温度低的物体含热量少
- (B) 热是能量传递的一种不规则形式, 是由于存在温度差造成的
- (C) 热和功具有能量的量纲和单位, 因此热和功是能量的一种存在形式
- (D) 当对电炉通电时, 电源将热传给电炉

3、在实际气体的节流膨胀过程中, 哪一组描述是正确的:

- (A) $Q > 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$
- (B) $Q = 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta p > 0$
- (C) $Q = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$
- (D) $Q < 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$

4、已知反应 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的 ΔH , 下列说法中, 何者不正确?

- (A) ΔH 为 $CO_2(g)$ 的生成热
- (B) ΔH 是 $C(g)$ 的燃烧热
- (C) ΔH 与反应的 ΔU 数值不等
- (D) ΔH 与反应的 ΔU 数值相等

5、热力学第三定律认为:

-
- (A) 在 0 K 时任何完整晶体的熵等于零
(B) 在 0 K 时任何晶体的熵等于零
(C) 在 0 K 时任何物质的熵等于零
(D) 在 0 K 时任何完整晶体的熵都等于一个定值

6、下列关于偏摩尔量的理解,错误的是:

- (A) 只有广度性质的物理量才有偏摩尔量
(B) 偏摩尔量是广度性质
(C) 纯物质的偏摩尔量就是其摩尔量
(D) 偏摩尔 Gibbs 自由能是化学势

7、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 随 T 之升高可变大或减少 (D) p 必随 T 之升高而变大

8、关于亨利定律的下列几点说明中, 错误的是:

- (A) 溶质在气相和在溶剂中的分子状态必须相同
(B) 溶质必须是非挥发性的
(C) 温度愈高或压力愈低, 溶液愈稀, 亨利定律愈准确
(D) 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, 与其它气体的分压无关

9、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:

- (A) B 的百分含量不变 (B) B 和 C 的百分含量之比不变
(C) C 的百分含量不变 (D) A 的百分含量不变

10、NaCl (s)、NaCl 水溶液及水蒸气平衡共存时, 系统的自由度为:

- (A) $f=0$ (B) $f=1$ (C) $f=2$ (D) $f=3$

11、影响任意一个化学反应的标准平衡常数值因素为:

(A) 温度 (B) 催化剂 (C) 压力 (D) 浓度

12、在等温等压下，化学反应达平衡时，下列诸式中何者不一定成立：

(A) $\Delta_r G_m^0 = 0$ (B) $\Delta_r G_m = 0$

(C) $(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p} = 0$ (D) $\sum v_B \mu_B = 0$

13、用补偿法测定原电池的电动势时，主要为了：

(A) 消除电极上的副反应 (B) 减少标准电池的损耗

(C) 在可逆情况下测定电池电动势 (D) 简便易行

14、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) $T \Delta S$

(C) ΔH (D) 与 ΔH 和 $T \Delta S$ 均无关

15、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

16、关于液体液接电势 E_j ，正确的说法是：

(A) 无论电池中有无外电流通过，只要电池中有液体液界存在， E_j 总是存在

(B) 只有两种浓度种类不同的电解质溶液相互接触时 E_j 才存在

(C) 电池中无电流通过时才有 E_j 存在

(D) 只有电流通过时电池才有 E_j 存在

17、下列说法正确的是：

(A) 对电解池来说，负极是阴极，正极是阳极

(B) 对电解池来说，负极是阳极，正极是阴极

(C) 对原电池来说，负极是阴极，正极是阳极

(D) 对原电池和电解池来说，均是正极为阳极，负极为阴极

18、理论分解电压是：

(A) 当电解质开始电解反应时，所必须施加的最小电压

(B) 在两极上析出的产物所组成的原电池的可逆电动势

(C) 大于实际分解电压

(D) 电解时阳极超电势与阴极超电势之和

19、在海上航行的轮船，常将锌块嵌于船底四周，这样船身可以减轻腐蚀，此种方法称为：

(A) 阴极保护牺牲阳极法 (B) 阳极保护法

(C) 金属保护层法 (D) 电化学保护法

20. 反应 $A \rightarrow Y$ 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：

(A) 一级反应 (B) 二级反应

(C) 分数级反应 (D) 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：

(A) 较高反应温度 (B) 较低反应温度

(C) 适中反应温度 (D) 任意反应温度

22、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) A 、 E_a 都与 T 有关 (B) 仅 E_a 与 T 有关

(C) 仅 A 与 T 有关 (D) A 、 E_a 都与 T 无关

23、过渡态理论认为：

-
- (A) 反应速率取决于活化络合物的生成
 - (B) 反应速率取决于活化络合物分解为产物的速率
 - (C) 用热力学方法可以算出速率常数
 - (D) 活化络合物和产物间建立平衡

24、常见的一些亚稳现象都与表面现象有关，下面的说法正确的是：

- (A) 过饱和蒸气是由于小液滴的蒸气压小于大液滴的蒸气压所致
- (B) 过热液体形成的原因是新相种子——小气泡的附加压力太小
- (C) 饱和溶液陈化，晶粒长大是因为小晶粒溶解度比大晶粒的小
- (D) 人工降雨时在大气中撒入化学物质的主要目的是促进凝结中心的形成

25、某物质在水中发生负吸附，该溶液在干净的玻璃毛细管中的高度比纯水在该管中的高度：

- (A) 更高
- (B) 更低
- (C) 相同
- (D) 不能确定

26、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：

- (A) 固体表面是均匀的
- (B) 吸附是单分子层的
- (C) 吸附作用是动态平衡
- (D) 吸附是多分子层的

27、温度与表面张力的关系是：

- (A) 温度升高表面张力降低
- (B) 温度升高表面张力增加
- (C) 温度对表面张力没有影响
- (D) 不能确定

28、对于带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和带负电 Sb_2S_3 的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 Fe 和 Sb 结构是否相似

29、关于胶粒稳定性，下列说法正确的是：

- (A) 溶胶中电解质越少，溶胶越稳定
- (B) 胶粒的布朗运动越激烈，溶胶越稳定
- (C) 胶团中扩散层里反号离子越多，溶胶越稳定
- (D) 胶粒的表面吉布斯能越大，溶胶越稳定

30、溶胶系统最基本的特征是：

- (A) 均相，热力学稳定
- (B) 多相、热力学不稳定
- (C) 光散射现象明显，渗透压小
- (D) 光散射现象弱，扩散极慢

二、回答下列问题：（本题共计 40 分，每小题 5 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、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？

3、某种金属有多种晶型，有人声称他在一定 T 、 p 下制得了这一纯金属的蒸气、液态、 γ 晶型及 δ 晶型的平衡共存系统。问这是否可能？

4、超电势的存在对哪方面是有害的？对哪方面是有利的？简述其原因。

5、油在水面的铺展往往进行到一定程度便不再扩展，为什么？

6、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？

7、将 12 cm^3 、 0.02 mol dm^{-3} 的 KCl 溶液和 100 cm^3 、 0.005 mol dm^{-3} 的 AgNO_3 溶液混合以制备溶胶，生成的胶团的结构式如何？电泳时溶胶朝什么方向移动？

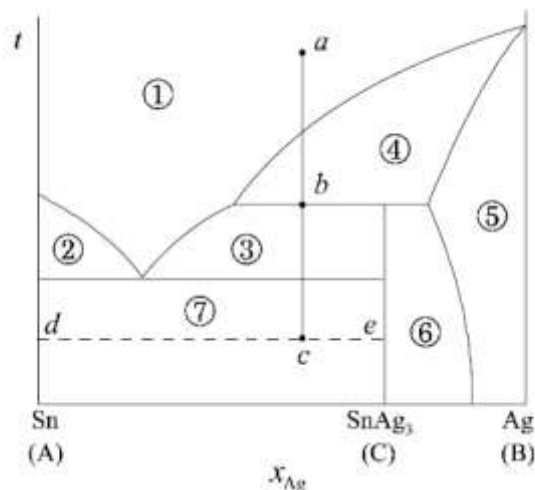
8、什么情况下可以用电解法有效分离溶液中的金属离子？298K 下，对由两种 2 价金属离子组成的混合体系，用电解法对其分离，电极电势相对大小有

什么要求？（如果一种金属离子的浓度下降到起始浓度的千万分之一，可认为已实现分离）

三. 相图题（共计 10 分）

Sn 和 Ag 的二元液固平衡相图（大致形状）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（共计 40 分）

1、（本题 15 分）

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

2、（本题 10 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 K 时，反应经 10 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 s 内有转化率为 60% 的乙烯分解，问温度应控制在多少？

3、（本题 15 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 。（注：活度因子不等于 1）