

2015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、下列说法不符合热力学第一定律的是 ()。
 - A. 在任何等温过程中, 系统的热力学能不变
 - B. 在孤立系统内发生的任何过程中, 系统的热力学能不变
 - C. 在任一循环过程中, $\Delta U = 0$
 - D. 在理想气体自由膨胀过程中, $Q = \Delta U = 0$
- 2、下列说法中, 不正确的是 ()。
 - A. 理想气体经绝热自由膨胀后, 其热力学能变化为零
 - B. 实际气体经绝热自由膨胀后, 其热力学能变化不一定为零
 - C. 实际气体经绝热自由膨胀后, 其温度不一定降低
 - D. 实际气体经绝热恒外压膨胀后, 温度一定降低
- 3、标准摩尔生成热(焓) $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义意味着 ()。
 - A. 物质的标准摩尔生成热数据为绝对焓值
 - B. 298.2 K、100 kPa 下, 稳定相态单质的绝对焓值为零, 并随温度变化而变化
 - C. 稳定相态单质的标准摩尔生成热(焓)为常数
 - D. 任意温度下稳定相态单质的标准摩尔生成热(焓)等于零
- 4、理想气体向真空膨胀, 可用于判别过程自发性的是 ()。
 - A. ΔG
 - B. ΔS
 - C. ΔA
 - D. ΔH

-
- 5、下列说法错误的是（ ）。
- A. 第三定律与第一、二定律不同，它不是在实践的基础上提出来的
 - B. 当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时，物质的熵不一定等于零
 - C. 当温度趋于绝对零度时，并非任何化学反应的熵变趋于零
 - D. 物质的规定熵不是该状况下熵的绝对值
- 6、关于理想液态混合物，下列说法中不正确的是（ ）。
- A. 组成理想液态混合物的几种物质，化学结构和物理结构性能十分接近
 - B. 理想液态混合物中各种微粒间的相互作用力可忽略不计
 - C. 理想液态混合物中各种物质的分子从溶液中逸出难易程度和纯态一样
 - D. 恒温恒压下，由纯组分组成理想液态混合物的过程既不吸热也不放热
- 7、影响沸点升高常数和凝固点降低常数值的主要因素是（ ）。
- A. 溶剂本性
 - B. 温度和压力
 - C. 溶质本性
 - D. 温度和溶剂本性
- 8、在一定温度下，在水和 CCl_4 组成的互不相溶的系统中，向水层中加入1:1的KI和 I_2 ，此系统的自由度是（ ）。
- A. 1
 - B. 2
 - C. 3
 - D. 4
- 9、用相律和克拉佩龙方程分析常压下水的相图得出的下述结论中不正确的是（ ）。
- A. 在每条曲线上，自由度 $f=1$
 - B. 在每个单相区，自由度 $f=2$
 - C. 在水的凝固点曲线上， ΔH_m (相变热) 和 ΔV_m 的正负号相反
 - D. 在水的沸点曲线上任一点，压力随温度的变化率都小于零

10、金（熔点 1063°C ）与铜（熔点 1083°C ）形成合金；取含金量 50% 的固熔体冷却，首先析出固溶体的含金量（ ）。

- A. 大于 50% B. 小于 50%
C. 等于 50% D. 不确定

11、若用四维空间的相图来描述三组分系统的相平衡状态，则相数最多的区域是（ ）。

- A. 三相共存区 B. 四相共存区
C. 五相共存区 D. 六相共存区

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、反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ ，达到平衡后，能使平衡向右移动的方法为（ ）。

- A. 加入催化剂 B. 降低温度
C. 增加 H_2 的压力 D. 降低系统总压

14、等温等压下，当反应 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，该反应（ ）。

- A. 能正向进行 B. 能逆向自发进行
C. 不能判断 D. 不能进行

15、电导法测定弱电解质电离常数的实验中，直接测定的物理量是（ ）。

- A. 电离度 B. 摩尔电导率 C. 电阻 D. 电导率

16、欲要比较各种电解质导电能力的大小，更为合理的是比较（ ）。

- A. 电解质的电导率值 B. 电解质的摩尔电导率值
C. 电解质的电导值 D. 电解质的极限摩尔电导率值

17、科尔劳施离子独立运动定律适用于（ ）。

- A. 任意浓度的强电解质溶液 B. 任意浓度的弱电解质溶液
C. 无限稀释的强或弱电解质溶液 D. 只适用于无限稀释的强电解质溶液

18、对于电池电动势，下列说法正确的是（ ）。

- A. 电动势是强度性质 B. 电动势即电池端电压
C. 电动势是容量性质 D. 电动势数值与电池反应书写形式有关

19、在电池中恒温恒压可逆进行的化学反应，其 ΔS 等于（ ）。

- A. $\frac{\Delta H}{T}$ B. $zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
C. $\frac{Q}{T}$ D. $\frac{\Delta H - \Delta G}{T}$

20、阴极发生浓差极化的原因是（ ）。

- A. 电子在电极溶液界面上的交换要克服活化能
B. 电解时反应物的电极表面浓度低于本体浓度
C. 电解时反应物的电极表面浓度高于本体浓度
D. 以上答案都不对

21、电解金属盐溶液时，在阴极上（ ）。

- A. 还原电势越正的金属离子越容易析出
B. 还原电势与超电势之和越正的金属离子越容易析出
C. 还原电势越负的金属离子越容易析出
D. 还原电势与超电势之和越负的金属离子越容易析出

22、对于一级反应，下列说法中不正确的是（ ）。

- A. $\ln c$ 对时间 t 作图得一直线
B. 半衰期与反应物起始浓度成反比

C. 速率常数的单位为 (时间)⁻¹

D. 同一反应消耗反应物的百分数相同时, 所需时间相等

23、若要提高活化能较低的反应的产率, 温度应该 ()。

A. 降低 B. 升高 C. 不变 D. 不确定

24、对峙反应, 在一定条件下达到平衡时下列描述不正确的是 ()。

A. 温度升高, 通常 r_+ 和 r_- 都增大 B. $k_+ = k_-$

C. 各物质浓度不随时间变化 D. $r_+ = r_-$

25、根据碰撞理论, 温度增加反应速率提高的主要原因是 ()。

A. 活化能降低 B. 碰撞频率提高

C. 活化分子所占比例增加 D. 碰撞数增加

26、对化学反应采用适当的催化剂。下述说法正确的是 ()。

A. 可提高转化率

B. 能加快正反应速率, 而抑制逆反应速率

C. 催化剂不参与反应

D. 催化剂不改变反应热

27、表面活性剂是针对某种特定的液体或溶液而言的, 表面活性剂的实质性作用是 ()。

A. 乳化作用 B. 增溶作用

C. 降低表面张力 D. 增加表面张力

28、下面关于固体表面吸附热的讨论, 正确的是 ()。

A. 吸附热取值可以为正, 也可以为负

- B. 同种吸附剂与吸附质之间，随着吸附过程的进行，覆盖度越大，则吸附热的绝对值越小
- C. 物理吸附释放的热量大于化学吸附
- D. 吸附热的绝对值越大，吸附作用越弱

29、由过量 KBr 和 AgNO₃ 溶液混合可制得溶胶，以下说法正确的是（ ）。

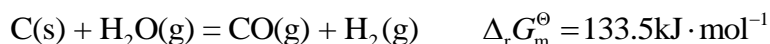
- A. 胶体粒子是 Ag⁺ B. 反号离子是 NO₃⁻
- C. 胶粒带正电 D. 它是负溶胶

30、胶体粒子的 ξ 电势是指（ ）。

- A. 固体表面处与本体溶液之间的电势降
- B. 紧密层、扩散层分界处与本体溶液之间的电势降
- C. 扩散层与本体溶液之间的电势降
- D. 固液之间可以相对移动处与本体溶液之间的电势降

二. 回答下列问题(本题共计 40 分, 每小题 5 分)

- 1、263K 的过冷水结成 263K 的冰， $\Delta S < 0$ ，与熵增加原理相矛盾吗？为什么？
- 2、在 298K 时 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的渗透压与 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的食盐水溶液的渗透压相同吗？为什么？
- 3、单组分系统的三相点与两组分凝聚系统的低共熔点有何异同点？
- 4、工业上，制备水煤气的反应方程式可表示为：



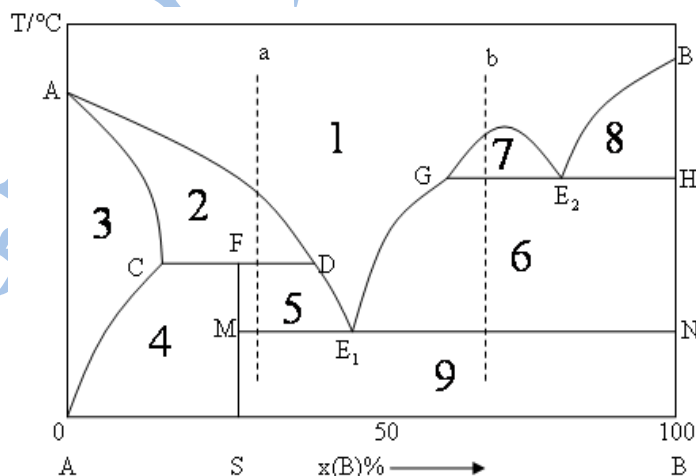
设反应在 673K 时达到平衡，试讨论下列因素对平衡的影响：①增加碳的含量；②提高反应温度；③增加体系的总压力；④增加水蒸气分压；⑤增加氮气分压。

- 5、在气相复合反应中，为什么有的仅仅是双分子反应，而有的却要有第三物种 M 参加才行？例如， $2A \rightarrow A_2$ ， $2Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$
- 6、原电池和电解池的极化现象有什么不同？说明放电和充电过程的阳极、阴极、正极和负极的各自极化情况，能否归纳出一些共同的规律？
- 7、用同一支滴管缓慢滴出相同体积的苯、纯水和 $NaCl$ 水溶液，滴出的滴数是否相同？哪种液体滴数最多，哪种液体滴数最少？
- 8、试从胶体化学的观点解释，在进行重量分析时为了使沉淀完全，为什么通常要加入相当数量的惰性电解质或将溶液适当加热？

三. 相图题（本题10分）

已知 A-B 二组分凝聚系统相图如图所示。

- (1) 表明各相区的相态及自由度数。
- (2) 指出各水平线上的相态及自由度数。
- (3) 画出 a,b 二系统的步冷曲线,并在曲线上标出相态和成分的变化情况。

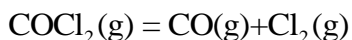


四. 计算题 (本题共计 40 分, 每小题 10 分)

1、将装有 0.1mol 乙醚(C₂H₅)₂O(l)的小玻璃瓶放入容积为 10dm³的恒容密闭的真空容器中, 并在 35.51℃的恒温槽中恒温。35.51℃为在 100kPa 下乙醚的沸点, 已知在此条件下乙醚的摩尔蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H_m=25.104\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。今将小玻璃瓶打碎, 乙醚蒸发至平衡态, 假设气体可视为理想气体。求:

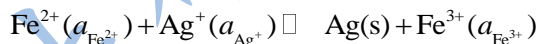
- (1) 乙醚蒸气的压力;
- (2) 过程的 Q 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔS 。

2、100℃时下列反应的 $K^\ominus = 8.1 \times 10^{-9}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 125.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 计算:



- (1) 100℃, 总压为 200 kPa 时 COCl₂ 的解离度;
- (2) 100℃下上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$;
- (3) 总压为 200kPa, COCl₂ 的解离度为 0.1%时的温度, 设 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。

3、试设计一个电池, 使其中进行如下反应



- (1) 写出电池的表示式。
- (2) 计算上述电池反应在 298 K, 反应进度 1 mol 时的标准平衡常数 K_a^\ominus 。

(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为 0.05 mol kg⁻¹ 的 Fe(NO₃)₃ 溶液中, 求当反应达平衡后, Ag⁺ 的浓度为多少? (设活度因子均等于为 1。)

(已知: 298K 时, $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.799\text{V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.771\text{V}$)

4、某一级反应 $X \rightarrow Y$ 在一定温度范围内,其速率常数与温度(K)的关系为:

$$\lg k = \frac{-4000}{T} + 7.0 \quad (k \text{ 的量纲为 } \text{min}^{-1})。求$$

- (1) 反应的表观活化能与指前因子 A ;
- (2) 若希望在 2min 内 X 反应掉 65%，应如何控制反应温度？

钢铁研究总院