

2013 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, 写在试卷上的答案无效)

一、选择一个正确的答案:(本题共 60 分, 每小题 2 分)

- 1、从同一始态出发, 理想气体经可逆和不可逆两种绝热过程 ( )  
A、可以到达同一终态                      B、不可能到达同一终态  
C、可以到达同一终态, 但给环境留下不同影响                      D、以上说法都不对
- 2、在一定温度范围内, 某化学反应的  $\Delta_r H_m$  与温度无关, 那么该反应的  $\Delta_r S_m$  随温度升高而 ( )  
A、升高                                      B、降低  
C、不变                                      D、可能升高也可能降低
- 3、关于熵的概念正确的是 ( )  
A、构成平衡的两相的物质摩尔熵相等  
B、绝热过程中系统的熵值不变  
C、等温过程中  $\Delta S = \frac{Q}{T}$   
D、任何实际过程中系统的熵变都不能小于热温商的和
- 4、单组分过冷液体的化学势与固体的化学势比较, 它们的关系为 ( )  
A、前者比后者高                              B、前者比后者低  
C、二者相等                                      D、不可比较
- 5、不挥发性溶质溶于溶剂中形成溶液之后将会引起 ( )  
A、熔点升高                                      B、沸点降低  
C、蒸气压降低                                      D、总是放出热量
- 6、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、 $f=3$

- 7、压力升高时, 单组分系统的熔点 ( )  
A、升高              B、降低              C、不变              D、无法确定
- 8、二元恒沸混合物的组成 ( )  
A、固定                                      B、随温度而改变  
C、随压力而改变                              D、无法判断
- 9、等温等压下, 当反应的  $\Delta_r G_m^\theta = 5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  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
- 10、影响任意一个化学反应的标准平衡常数值的因素为 ( )  
A、催化剂              B、温度              C、压力              D、浓度
- 11、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
- 12、不能通过测定电解质溶液的电导来计算的物理量是 ( )  
A、离子迁移数                                      B、难溶盐溶解度  
C、弱电解质的电离度                                      D、电解质溶液的浓度
- 13、科尔劳施离子独立运动定律适合于 ( )  
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
- 14、在测定电池电动势时, 标准电池的作用 ( )

- A、提供标准电极电势                      B、提供标准电流  
C、提供标准电位                          D、提供稳定的电压
- 15、盐桥的作用是 ( )  
A、将液接电势完全消除  
B、将不可逆电势变为可逆电势  
C、使双液可逆电池的电动势可用能斯特方程进行计算  
D、增大液接电势
- 16、金属和溶液间的电势差的大小和符号主要取决于 ( )  
A、金属的表面性质  
B、溶液中金属离子的浓度  
C、金属和溶液的接触面积  
D、金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度
- 17、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
- 18、在有电流通过时，电极极化的结果使 ( )  
A、原电池负极的电势变得更低  
B、电解池阴极的电势变得更低  
C、电解池的分解电压变得更小  
D、原电池的端电压变得更大
- 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、对于反应级数，下列说法正确的是 ( )  
A、只有基元反应的级数是正整数  
B、反应级数不会小于零  
C、催化剂不会改变反应级数  
D、反应级数都可以通过试验确定
- 21、某反应无论反应物的起始浓度如何，反应完成 65%所需的时间都相同，则反应的级数为 ( )  
A、零级              B、一级              C、二级              D、三级
- 22、若要提高活化能较低的反应的产率，温度应该 ( )  
A、升高              B、降低              C、不变              D、不确定
- 23、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
- 24、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
- 25、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
- 26、在毛细管内装入普通不润湿性液体，当将毛细管右端用冰块冷却时，管内

液体将 ( )

- A、向左移动                      B、向右移动  
C、不移动                          D、左右来回移动

27、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

28、朗繆尔吸附等温式适用于 ( )

- A、化学吸附                      B、物理吸附  
C、单分子层和多分子层吸附      D、多分子层吸附

29、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

30、下列对电动电势的描述，错误的是 ( )

- A、表示胶粒溶剂化层界面至均匀相内的电位差  
B、电动电位值易随少量外加电解质而变化  
C、其值总是大于热力学电位值  
D、当双电层被压缩到与溶剂化层相合时，电动电位值为零。

二、回答下列问题 (共计 40 分，每小题 5 分)

1. 下列说法对吗？为什么？

(1) 热的东西比冷的东西温度高。所以系统温度升高一定从环境吸热，而系统温度不变则与环境无热交换。

(2) 热力学能的绝对值可通过功和热的测定来得到。

(3) 在一绝热容器中将等量的 100℃ 水与 0℃ 冰混合，系统最后温度将低于

50℃。

2. 是否一切纯物质的凝固点都随外压增大而下降？

3. 某金属有多种晶型，有人声称他在一定  $T, p$  下获得了这一纯金属的蒸气、液态、 $\gamma$  晶型及  $\delta$  晶型的平衡共存系统，问这是否可能？

4. 若天空中的水滴的大小要起变化，一定是其中的大水滴进行蒸发，水蒸气凝结在小水滴，使大小不等的水滴趋于相等。对吗？为什么？

5. 有稳定剂存在时胶核优先吸附哪种离子？

6. 为什么很稀的电解质溶液还会对理想稀溶液的热力学规律发生偏离？

7. 氧化还原反应在电池中与在普通反应器中进行有什么不同？

8. 在一干净的水面上放一小浮片，若用一烧热的铁片插入浮片一边的水中，浮片将向什么方向移动？当浮片停止移动时，用沾有油的玻璃棒在其任何一侧的水面上碰一下，浮片又将如何运动？为什么？

三、计算题 (共计 50 分)

1. (本题 15 分) 已知硝基苯  $C_6H_5NO_2(l)$  在正常沸点 483K 时的摩尔蒸发焓为  $40.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试求：

(1) 1mol 硝基苯在 483K, 101.325kPa 定温定压完全汽化过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 。

(2) 1mol 硝基苯在 483K, 130kPa 定温定压完全汽化过程的  $\Delta G$ ，并判断该过程能否自发进行？

2. (本题 10 分) 已知 25℃ 时，苯蒸气和液态苯的标准摩尔生成焓 ( $\Delta_f H_B^\ominus$ ) 分别为  $82.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $48.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 101.325 kPa 下苯的沸点是 80.1℃。若 25℃ 时甲烷溶在苯中，平衡的组成  $x(\text{CH}_4) = 0.0043$  时，则与其平衡的气相中， $\text{CH}_4$  的分压力为 245kPa。试计算：25℃ 时，当  $x(\text{CH}_4) = 0.01$  时的甲烷—苯溶液的蒸气总压力  $p$

3. (本题 10 分) 已知在 25°C 时 NaOCl 分解反应速率常数  $k = 0.0093 \text{ s}^{-1}$ , 在 30°C 时  $k = 0.0144 \text{ s}^{-1}$ , 试求在 40°C 时, NaOCl 要用多少时间能分解掉 99% ?

4. (本题 15 分)

对下列电池:  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, p_1) | \text{HCl}(\text{m}) | \text{H}_2(\text{g}, p_2) | \text{Pt}$

假设氢气遵从的状态方程为:  $pV_m = RT + ap$

式中  $a = 0.01481 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且与温度压力无关, 当氢气的压力  $p_1 = 20p^\ominus$ ,  $p_2 = p^\ominus$  时,

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算电池在 293K 时的电动势;
- (3) 当电池放电时是吸热、还是放热, 为什么?