



河南师范大学

2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码与名称：812 物理化学

适用专业或方向：化学

考试时间：3 小时 满分：150 分

试题编号：B 卷

(必须在答题纸上答题，在试卷上答题无效，答题纸可向监考老师索要)

一、选择题（每题 2 分，共 40 分）

1. $\Delta H = Q_p$ 此式适用于哪一个过程：

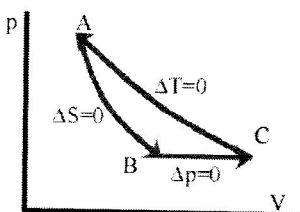
- A. 理想气体从 101325Pa 反抗恒定的 10132.5Pa 膨胀到 10132.5Pa
- B 在 0°C、101325Pa 下，冰融化成水
- C 电解 CuSO₄ 的水溶液
- D 气体从(298K, 101325Pa) 可逆变化到(373K, 10132.5Pa)

2. 两种理想气体在等温下混合

- A. $\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta G = 0$
- B. $\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S > 0 \quad \Delta G = 0$
- C. $\Delta U > 0 \quad \Delta H < 0 \quad \Delta S > 0 \quad \Delta G < 0$
- D. $\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S > 0 \quad \Delta G < 0$

3. 观察理想气体的 p - V 图 指出下面哪个判断是错的

- A 过程 C→A 的 $\Delta U=0$
- B 过程 A→B 是绝热可逆过程
- C 过程 B→C 是等焓过程
- D A→B→C→A 是循环过



4. 下列四个关系式中哪一个不是麦克斯韦关系式？

$$\begin{array}{ll} A \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P & B \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \\ C \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & D \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{array}$$

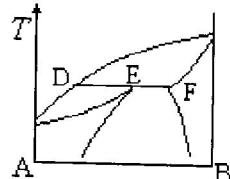
5. 已经在 1000K, 101.325kPa 的条件下, 反应 $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$ 的平衡转化率为 0.844, 那么标准平衡常数为
 A 10.2 B 300.7 C 0.004 D 2.5

6. 已知 $CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ 的 $\Delta_f H_m$ 下列说法何者不正确:
 A $\Delta_f H_m$ 是 $CO_{2(g)}$ 的生成热 B $\Delta_f H_m$ 是 $CO_{(g)}$ 的燃烧热
 C $\Delta_f H_m$ 是负值 D $\Delta_f H_m$ 与反应的 $\Delta_r U_m$ 数值不相等

7. 在一个绝热刚瓶中, 发生一个分子数增加的放热化学反应, 那么
 A. $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$ B. $Q = 0, W = 0, \Delta U < 0$
 C. $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ D. $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$
8. 25°C 下反应 $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$ 的 $\Delta H = -90.6 \text{ kJ/mol}$, 为提高反应的平衡产率, 应采取的措施为
 A. 升高温度和压力 B. 降低温度和压力 C. 降低温度, 升高压强 D. 升高温度, 降低压强

9. 如图 A 与 B 是两组分恒压下固相部分互溶凝聚体系相图, 图中有几个两相区:

A 1 个 B 2 个 C 3 个 D 4 个



10. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当加入合适的催化剂后, 反应速率提高 10 倍, 其平衡转化率将
 A. 大于 25% B. 小于 25% C. 不变 D. 不确定

11. 9. 298.15K, 当 HCl 溶液的浓度从 0.01mol/kg 增至 0.1mol/kg 时, 其电导率 κ 和摩尔电导率 Λm 将:
 A. κ 减小, Λm 增加; B. κ 增加, Λm 增加; C. κ 减小, Λm 减小; D. κ 增加, Λm 减小

12. A 和 B 形成理想的液体混合物, 50°C 时纯 A 的饱和蒸气压为 84kPa, 纯 B 的为 35kPa。50°C 时与液相组成 $x_A=0.75$ 的液体平衡的气相组成 y_A 等于。

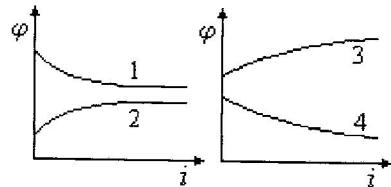
- A. 0.88 B. 0.71 C. 0.75 D. 0.42

13. 在等温等压下, 溶剂 A 与溶质 B 形成一定浓度的稀溶液, 采用不同浓度表示的话, 则

- A. 溶液中 A、B 的活度不变 B. 溶液中 A、B 的标准化学势不变
C. 溶液中 A、B 的活度系数不变 D. 溶液中 A、B 的化学势值不变

14. 下列两图的四条极化曲线中分别代表原电池的阴极极化曲线和电解池的阳极极化曲线的是: ()

- A 1、4; B 1、3;
C 2、3; D 2、4。



15. 下列说法不属于可逆电池特性的是

- A. 电池放电与充电过程电流无限小
B. 电池的工作过程肯定为热力学可逆过程
C. 电池内的化学反应在正逆方向彼此相反
D. 电池所对应的化学反应 $\Delta_r G_m = 0$

16. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?

- A. 铜片; B. 铁片; C. 镀锡铁片; D. 锌片

17. 下面既是化学势又是偏摩尔量

- A. $(\frac{\partial U}{\partial n_B})_{T,P,n_{A\neq B}}$ B. $(\frac{\partial A}{\partial n_B})_{S,V,n_{A\neq B}}$ C. $(\frac{\partial H}{\partial n_B})_{S,P,n_{A\neq B}}$ D. $(\frac{\partial G}{\partial n_B})_{T,P,n_{A\neq B}}$

18. 气体在固体表面发生等温吸附时

- A. $\Delta S > 0$ B. $\Delta S < 0$ C. $\Delta S = 0$ D. $\Delta S \geq 0$

19. 将大分子电解质 NaR 的水溶液与纯水用半透膜隔开, 达到 Donnan 平衡后, 膜外水的 pH 值

- A. 大于 7 B. 小于 7 C. 等于 7 D. 不能确定

20. 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

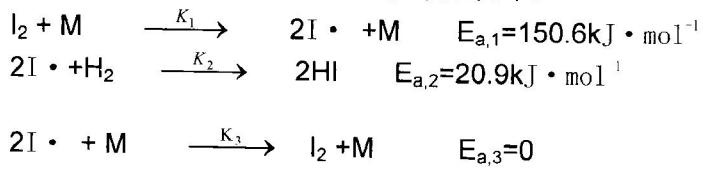
- (A) 过饱和蒸气是由于小液滴的蒸气压小于大液滴的蒸气压所致
 (B) 过热液体形成的原因是新相种子——小气泡的附加压力太小
 (C) 饱和溶液陈化，晶粒长大是因为小晶粒溶解度比大晶粒的小
 (D) 人工降雨时在大气中撒入化学物质的主要目的是促进凝结中心形成

二、简答题（每题 5 分，共 50 分）

21. 对于纯水，当水气、水与冰三相共存时，其自由度为多少？你是怎样理解的？
22. 为什么反应平衡体系中充入惰性气体与减低体系的压力等效？
23. 什么是稀溶液的依数性？引起依数性的最基本原因是什么？
24. 阿累尼乌斯经验式的适用条件是什么？实验活化能 E_a 对基元反应和复杂反应有何不同？
25. 对于理想气体化学反应，哪些因素变化不改变其平衡常数？
26. 物理吸附和化学吸附有什么区别？在什么情况下，二者可以相互转换？
27. 试论述气体反应碰撞理论的要点。
28. 电导测定有那些主要应用（至少说出三种）？
29. 同一反应如 $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$ ，化学反应的热效应和电化学反应的热效是否相同？为什么？
30. 热力学第二定律中，我们学习过许多判据中，哪些只是过程性质（可逆、不可逆），而不是自发过程方向的判据。

三、证明题（10 分）

31 已知反应 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ 的反应机理如下：



式中 M 为其它惰性物质。1) 试导出总反应的动力学方程式，2) 计算反应的表观活化能。

四、画图题（每题 10 分，共 10 分）

32. 对于汞—铊二组分系统，已知汞和铊的熔点分别为 -39°C 和 303°C ，它们可形成化

合物 Tl_2Hg_5 , 熔点为 $15^{\circ}C$; 形成的低共熔点的组成为 8%、41% Tl (质量分数), 相对应的温度分别为 $-60^{\circ}C$ 、 $0^{\circ}C$; 汞和铊的摩尔质量分别为 $200.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $204.3\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- (1) 画出汞—铊二组分系统的相图(示意图)。
- (2) 分析各区域和三相线对应的相态和自由度。

五、计算题 (每题 10 分, 共 40 分)

33. 已知水在 $100^{\circ}C$ 、 101325Pa 下蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H_m=40.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求 4mol 水在 $100^{\circ}C$ 、 101325Pa 下变为水蒸气过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 各为若干? (水的体积与水蒸气体积相比较可忽略不计。水蒸气可作为理想气体)

34. 1kg 纯水中, 溶解不挥发性溶质 $B 2.22\text{g}$, B 在水中不电离, 假设此溶液具有稀溶液的性质。已知 B 的摩尔质量为 $111.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的 $K_b = 0.52\text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$, 该溶液的密度近似为 $1\text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$,

- 试求:
- (1) 此溶液的沸点升高值。
 - (2) 此溶液在 $25^{\circ}C$ 时的渗透压 Π 。
 - (3) 纯水和此溶液 $25^{\circ}C$ 时的饱和蒸气压。已知纯水 $100^{\circ}C$ 的饱和蒸气压 101325Pa 。

35. 将反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g, p^\ominus) \rightarrow AgCl(s)$ 设计成原电池。已知在 $25^{\circ}C$ 时,

$\Delta_fH_m^\ominus(AgCl, s) = -127.07\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_fG_m^\ominus(AgCl, s) = -109.79\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 标准电极电势 $E^\ominus(Ag^+|Ag) = 0.7994V$, $E^\ominus(Cl^-|Cl_2(g)|Pt) = 1.3579V$ 。 (1) 写出电极反应和电池图示; (2) 求 $25^{\circ}C$ 、电池可逆放电 $2F$ 电荷量时的热 Q_r ; (3) 求 $25^{\circ}C$ 时 $AgCl$ 的活度积 K_{sp} 。

36. 某液相反应在温度为 T 时为一级反应, 已知初始速率为 $r_0 = 1.00 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, 1 小时后的速率为 $3.26 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。试求

- (1) 反应速率常数 k ;
- (2) 反应的半衰期 $t_{1/2}$;
- (3) 初始浓度 C_{A0}