

# 河南师范大学

## 2012 年硕士研究生入学考试业务课试卷

科目代码: 624 名称: 物理化学 适用专业或方向: 物理化学  
(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、单项选择题 (每题 2 分, 共计 40 分)

1. 一列内燃机火车在我国的铁路上行驶, 在下列什么情况下热机效率最低:
 

(A) 北方的冬天 (B) 北方的夏天  
(C) 南方的冬天 (D) 南方的夏天
2. 应用盖斯定律时不必要的条件是:
 

(A) 不做非体积功;  
(B) 反应必须在等压或等容条件下进行;  
(C) 各反应间及各反应物间温度相同;  
(D) 各反应必须是热力学可逆过程或反应必须处于平衡状态。
3. 在  $0^{\circ}\text{C}$ 、 $2p^{\ominus}$  下, 水的化学势比冰的化学势高低如何:
 

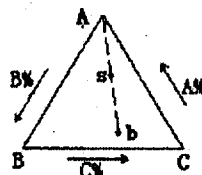
(A) 高 (B) 低  
(C) 相等 (D) 不一定
4. 同一化学反应, 若反应式计量系数写法不同, 其平衡常数  $K^{\ominus}$  和标准吉氏自由能变化  $\Delta G_m^{\ominus}$  为:
 

(A)  $K^{\ominus}$  相同,  $\Delta G_m^{\ominus}$  不同 (B)  $K^{\ominus}$  不同,  $\Delta G_m^{\ominus}$  相同  
(C)  $K^{\ominus}$ ,  $\Delta G_m^{\ominus}$  都不同 (D)  $K^{\ominus}$ ,  $\Delta G_m^{\ominus}$  都相同
5. 对于可逆反应  $\text{C}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{气}) = \text{CO}(\text{气}) + \text{H}_2(\text{气})$   $\Delta_r H_m^{\ominus} = 131 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 下列说法哪个正确?
 

(A) 升高温度平衡常数变大 (B) 升高温度平衡常数减小  
(C) 增加反应压力对平衡无影响 (D) 升高温度, C 的转化率减小
6. 制备出的纯  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结晶, 为保持其结晶水不变, 应和下列什么物质一起放置在密闭容器内?
 

(A)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (B) 水 (C) 空气 (D) 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$
7. 设 S 为某一三组分体系的组成点, 若从其析出组分 A 的晶体时, 则:
 

(A) 剩余液相的组成沿 AS 的延长线变化,  
且  $W_A : W_L = SA : bS$   
(B) 剩余液相的组成不在 AS 的延长线上  
(C) 剩余液相的组成在 AS 的延长线上,  
且  $W_A : W_L = bS : SA$   
(D) 剩余液相的组成在 AS 之间,



且  $W_A : W_L = bS : bA$

选项中  $W_A, W_L$  分别指晶体 A 和剩余液相的重量

8. 在  $0^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  的范围内, 液态水的蒸气压  $p$  与  $T$  的关系为:  $\lg(p/\text{Pa}) = -2265/T + 11.101$ , 某高原地区的气压只有  $59995 \text{ Pa}$ , 则该地区水的沸点为:

- (A)  $358.2 \text{ K}$       (B)  $85.2 \text{ K}$       (C)  $358.2 \text{ }^\circ\text{C}$       (D)  $373 \text{ K}$

9. 催化剂能极大地改变反应速率, 以下说法不正确的是:

- (A) 催化剂改变了反应历程      (B) 催化剂降低了反应的活化能  
(C) 催化剂改变了反应的平衡, 以致使转化率大大地提高了  
(D) 催化剂能同时加快正向和逆向反应速率

10. 对于恒容均相反应  $aA + bB \longrightarrow gG + hH$ , 若在反应过程中, 各物质的反应速率间存在着下列关系:  $(1/a)(-dC_A/dt) = (1/b)(-dC_B/dt) = (1/g)(dC_G/dt) = (1/h)(dC_H/dt)$ , 则该反应:

- (A) 一定是基元反应  
(B) 一定是整数级反应  
(C) 一定是有级数的反应  
(D) 只凭这种关系无法判断它是否为基元反应及其反应级数

11. 在稀溶液中下列反应:  $\text{CH}_2\text{ICOO}^{-1} + \text{SCN}^{-1} \longrightarrow \text{CH}_2(\text{SCN})\text{COO}^{-1} + \text{I}^{-1}$

若溶液离子强度  $I$  增大, 该反应的速率常数将:

- (A) 增大      (B) 减少      (C) 不变      (D) 无法确定

12. 有些反应, 虽然温度条件相同, 活化能也很接近, 但速率常数却相差很大, 按过渡状态理论, 其主要原因是:

- (A) 活化焓不同      (B) 活化熵不同  
(C) 活化自由能不同      (D) 活化络合物的振动频率不同

13. 能对 Kohlrausch 的电导经验公式  $\Lambda_m = \Lambda_{\infty m} - AC^{1/2}$  给予理论上证明的是:

- (A) Arrhenius 的电离理论;      (B) Debye-Huckel 离子互吸理论;  
(C) Lewis 的离子强度概念;      (D) Onsager 电导理论

14. 计算得出电池反应的电池电动势为负值, 表示此电池反应是:

- (A) 正向进行      (B) 逆向进行  
(C) 不可逆进行      (D) 进行方向不确定

15. 减小浓差极化的主要措施是:

- (A) 降低温度      (B) 强烈搅拌  
(C) 增大电流密度      (D) 增大溶液的离子强度

16. 一个储水铁箱上被腐蚀了一个洞, 用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选哪种金属片为好:

- (A) 铜片      (B) 铁片      (C) 铅片      (D) 锌片

17. 把毛细管插入水中, 凹面下液体所受的压力 ( $P$ ) 与平面所受压力 ( $P_0$ ) 相比较:

(A)  $P=P$ .      (B)  $P < P$ .      (C)  $P > P$ .      (D) 不能确定

18. 表面张力是物质的表面性质, 其值与很多因素有关, 但它与下列哪个无关:

- (A) 温度无关      (B) 组成无关  
(C) 压力无关      (D) 表面大小无关

19. 通常所说胶体带正电或负电是指下列哪部分而言:

- (A) 胶核;      (B) 胶粒;  
(C) 胶团      (D) 扩散层反号离子。

20. 根据 DLVO 理论, 溶胶相对稳定的主要因素是:

- (A) 胶粒表面存在双电层结构  
(B) 胶粒和分散介质运动时产生  $\zeta$  电位  
(C) 布朗运动使胶粒很难聚结  
(D) 离子氛重叠时产生的电性斥力占优势

二、简答题 (每题 5 分, 共计 50 分)

21. 如何判断一个已经进行的过程是可逆过程? 可逆化学反应是否就是可逆过程?

22. 请指出下列状态函数的改变量作为判别自发过程方向和限度的条件。

$\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta S$

23. 溶剂中加入溶质后, 就会使溶液的蒸汽压降低、沸点升高、凝固点降低, 且具有渗透压。这种说法是否正确? 为什么?

24.  $N_2O_4$  能微量解离成  $NO_2$ , 若  $N_2O_4$  与  $NO_2$  均为理想气体, 证明  $N_2O_4$  的离解度  $\alpha$  与压力的平方根成反比。

25.  $CaCO_3(s)$  的高温分解为  $CaO(s)$  和  $CO_2(g)$ 。依据相律说明: 当  $CaCO_3$  与  $CaO$  的混合物与一定压力的  $CO_2$  放在一起时, 平衡温度也是一定的。

26. 质量为 210 的钋的同位素进行  $\beta$  放射时, 其速率常数为  $0.50 \times 10^{-2} d^{-1}$ , 当此同位素放射性降低 6.85% 时, 问需经多少天? 若分解 90% 的钋需多少天?

27. 碰撞理论有哪些成功和不足之处?

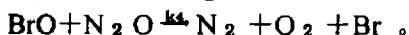
28. 解释电导率和摩尔电导率的概念, 说明二者之间的区别与联系。

29. 可逆电池中  $\Delta G = -nFE$ , 证明:  $\Delta H = -nFE + nFT(\partial E / \partial T)_P$ 。

30. 在  $a(H^+) = 10^{-7}$  时, 某阴极氢析出的超电势是 0.2 V, 那么 25°C 下氢的析出电势是多少?

三、证明题 (10 分)

31. 溴蒸气的存在可促成  $N_2O$  的热分解反应历程为:



已知各基元反应的速度常数和活化能分别为  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$  与  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$

用稳态近似法导出  $N_2O$  分解的速度方程为:  $-d[N_2O]/dt = k[Br_2]^{1/2}[N_2O]$ ; 并求出该反应的表现活化能  $E_a$ 。

#### 四、作图题 (10分)

32. 已知汞的熔点为  $-39^\circ C$ , 铊的熔点为  $303^\circ C$ , 化合物  $Tl_2Hg_5$  的熔点为  $15^\circ C$ , 8% 的铊使汞的熔点降到最低温度  $-60^\circ C$ , 铊和  $Tl_2Hg_5$  的最低共熔点温度为  $0.4^\circ C$ , 与之相应的低共熔混合物含 41% 的铊。已知:  $Mr(Tl) = 204.37$ 、 $Mr(Hg) = 200.59$

(1) 试绘出  $Hg-Tl$  体系的相图 ( $T \sim W\%$  图);

(2) 标出各相区的相态及成分。

#### 五、计算题 (每题 10 分, 共计 40 分)

33.  $1\text{mol Ar}$  由初态  $101.33\text{ kPa}$ 、 $32.82\text{ dm}^3$  经可逆等容过程, 到压力为  $177.33\text{ kPa}$  的终态, 计算此过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及终态的规定熵。

已知  $S^\circ(298\text{K}) = 154.72\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 视  $Ar$  为单原子理想气体。

34. 在溶质可挥发的理想稀溶液里, 若平衡气相和液相中溶剂  $A$  的组成分别为  $y_A = 0.89$ 、 $x_A = 0.85$ , 纯  $A$  的蒸气压为  $50\text{ kPa}$ , 则  $B$  的亨利系数  $k_x$  为多少?

35.  $291\text{K}$  时,  $CaF_2$  饱和溶液的电导率为  $3.86 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。配制该溶液的水的电导率为  $1.50 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $\frac{1}{2}Ca^{2+}$  和  $F^-$  的极限摩尔电导率  $\lambda_m^\infty$  分别为  $5.10 \times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $4.70 \times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 设  $CaF_2$  在水溶液中完全电离, 请计算  $CaF_2$  的溶解度和溶度积。

36. (1) 将  $H_2(p^\circ) + I_2(s) \rightleftharpoons 2HI(a_{\pm}=1)$  设计成原电池;

(2) 求此电池的  $E^\circ$  及  $25^\circ C$  下电池反应的标准平衡常数  $K^\circ$ ;

(3) 若反应式写成  $\frac{1}{2}H_2(p^\circ) + \frac{1}{2}I_2(s) \rightleftharpoons HI(a_{\pm}=1)$  时, 电池的  $E^\circ$  及反应的  $K^\circ$  与 (2) 中求出的值是否相同, 为什么? (已知  $E^\circ(I^- | I_2 | Pt) = 0.5362\text{V}$ )