

# 四川大學

2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

61

考试科目: 物理化学

科目代码: 887#

适用专业: 有色冶金原理、钢铁冶金、冶金物理化学、化学工程、  
化学工艺、生物化工、应用化学、工业催化、材料学 (试题共 4 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不加分)

一. 以下说法对吗? (正确者用“O”, 错误者用“×”表示。10 分)

1. 当气体温度降到临界温度以下时, 气体就一定会液化。
2. 温度一定时, 容器中的水越多水蒸气的压力也越大。
3. 因  $Q_p = \Delta H$ 、 $Q_v = \Delta U$ , 所以  $Q_p$  与  $Q_v$  都是状态函数。
4. 相变过程的熵变均可由  $\Delta S = \Delta H/T$  计算。
5. 理想稀溶液中溶剂分子与溶质分子之间只有非常小的作用力, 可忽略不计。
6. 克拉贝龙-克劳修斯可适用于  $C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$  的两相平衡系统。
7. 恒沸物的组成不变。
8. 在等温等压下,  $\Delta_r G_m > 0$  的反应都不能进行。
9. 标准平衡常数的数值与方程式的写法有关。
10. 由基元反应的方程式可以直接写出该反应的速率方程。

二. 选择题: (40 分)

1. 热力学第一定律以  $\Delta U = Q + W$  的形式表示时, 其使用条件是  
A. 任意系统      B. 隔离系统      C. 封闭系统      D. 敞开系统
2. 1mol 25°C 的液体苯在刚性容器中完全燃烧, 放热 3264kJ, 则反应  
 $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$  的  $\Delta_r U_m(298.15K)$  为  
A.  $3264kJ \cdot mol^{-1}$       B.  $-3264kJ \cdot mol^{-1}$       C.  $6528kJ \cdot mol^{-1}$       D.  $-6528kJ \cdot mol^{-1}$
3. 某系统经历一不可逆循环后, 下列关系式中不能成立的是  
A.  $Q = 0$       B.  $\Delta C_p = 0$       C.  $\Delta U = 0$       D.  $\Delta T = 0$
4. 理想气体与温度为  $T$  的大热源接触作等温膨胀吸热  $Q$ , 所做的功是在相同温度下变到相同终态时做的最大功的 20%, 则系统的熵变为  
A.  $Q/T$       B.  $-Q/T$       C.  $5Q/T$       D.  $-5Q/T$
5. 系统经不可逆循环过程, 则有  
A.  $\Delta S_{\text{系统}} = 0$     $\Delta S_{\text{隔离}} > 0$       B.  $\Delta S_{\text{系统}} > 0$     $\Delta S_{\text{隔离}} > 0$   
C.  $\Delta S_{\text{系统}} = 0$     $\Delta S_{\text{环境}} < 0$       D.  $\Delta S_{\text{系统}} = 0$     $\Delta S_{\text{隔离}} < 0$
6. 1mol 理想气体绝热向真空膨胀, 体积扩大 1 倍, 则此过程  
A.  $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{环境}} < 0$ .      B.  $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{环境}} = 0$   
C.  $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环境}} = 0$       D.  $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{环境}} > 0$

7. 某一浓度的硫酸钾水溶液, 其沸点较纯水升高了  $0.0073^{\circ}\text{C}$ , 已知水的  $K_f = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $K_b = 0.52\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则此溶液的凝固点为  
 A.  $-0.0020^{\circ}\text{C}$     B.  $-0.0026^{\circ}\text{C}$     C.  $-0.0093^{\circ}\text{C}$     D.  $-0.026^{\circ}\text{C}$
8. A 和 B 形成理想溶液, 已知在温度为  $T$  时  $p_A^* = 2p_B^*$ , 当 A 和 B 的二元溶液中  $x_A = 0.5$  时, 其平衡气相中 A 的摩尔分数  $y_A$  为  
 A. 1    B.  $3/4$     C.  $2/3$     D.  $1/2$
9. 在  $298\text{K}$ ,  $101.325\text{kPa}$  下, 将  $1\text{mol}$  苯和  $1\text{mol}$  甲苯混合形成理想溶液, 该过程有  
 A.  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S = 5.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$     B.  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S = 11.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$   
 C.  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环境}} = 0$     D.  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S = 11.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
10. 反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  的  $\Delta_r H_m < 0$ , 当此反应达到平衡时, 若要使平衡向产物方向移动, 应  
 A. 升温加压    B. 升温降压    C. 降温加压    D. 降温降压
11. 某反应在一定的条件下进行, 平衡转化率为  $30\%$ , 若加入催化剂提高反应速率。则平衡转化率  
 A. 提高    B. 不变    C. 降低    D. 不能确定
12. 某分解反应的转化率达到  $20\%$  所需的时间在  $300\text{K}$  时为  $12.6\text{min}$ ,  $340\text{K}$  时为  $3.2\text{min}$ , 则该反应的活化能为  
 A.  $58.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     B.  $15.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     C.  $42.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     D.  $29.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
13. 对于一级对行反应下列说法正确的是  
 A.  $\ln c_A$  对  $t$  作图为一一直线;  
 B. 降低温度可增大反应物 A 的平衡转化率  
 C. 速率常数的单位为  $[t]^{-1}$ ;  
 D. 提高温度可增大反应物 A 的平衡转化率
14. 对于一级平行反应下列说法正确的是  
 A. 产物的浓度比一定;  
 B. 活化能大的反应的产物浓度大;  
 C. 改变温度可以提高产物的浓度;  
 D. 反应的速率决定于最慢的那个反应的速率。
15. 下列哪组电极的组合可计算  $\text{AgCl}$  的溶度积  
 A.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  和  $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$     B.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  和  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$   
 C.  $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$  和  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$     D. 三者都可以
16. 温度  $T$  时, 浓度均为  $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是  
 A.  $\text{NaCl}$     B.  $\text{CaCl}_2$     C.  $\text{LaCl}_3$     D. 不能确定
17. 某溶液的表面张力为  $6 \times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 此溶液有一个半径为  $2 \times 10^{-2}\text{m}$  的气泡, 则此泡内的附加压力  $\Delta p$  为  
 A.  $-0.6\text{Pa}$     B.  $-1.2\text{Pa}$     C.  $-2.0\text{Pa}$     D.  $-1.0\text{Pa}$
18. 通常称为表面活性物质的就是指当其加入液体中后  
 A. 能降低液体表面张力    B. 能增大液体表面张力  
 C. 不影响液体表面张力    D. 能显著降低液体表面张力
19. 对于化学吸附的描述中, 哪一条是不正确的?  
 A. 吸附一般不具有选择性    B. 吸附层是单分子层  
 C. 吸附力较大    D. 吸附速度较小



七. (15分) 25°C时, 电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{HCl} (b=0.07503\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$  的电池电动势  $E=0.4119\text{V}$ , 已知  $E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})=0.2683\text{V}$ .  $E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2)=1.358\text{V}$ .

1. 写出该电池的电极反应和电池反应;
2. 计算浓度为  $0.07503\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的 HCl 溶液中 HCl 的活度和平均活度系数  $\gamma_{\pm}$ .
3. 将上述电池中的  $\text{H}_2$  改为  $\text{Cl}_2$ , 其它条件不变, 则新电池的电动势为多少?

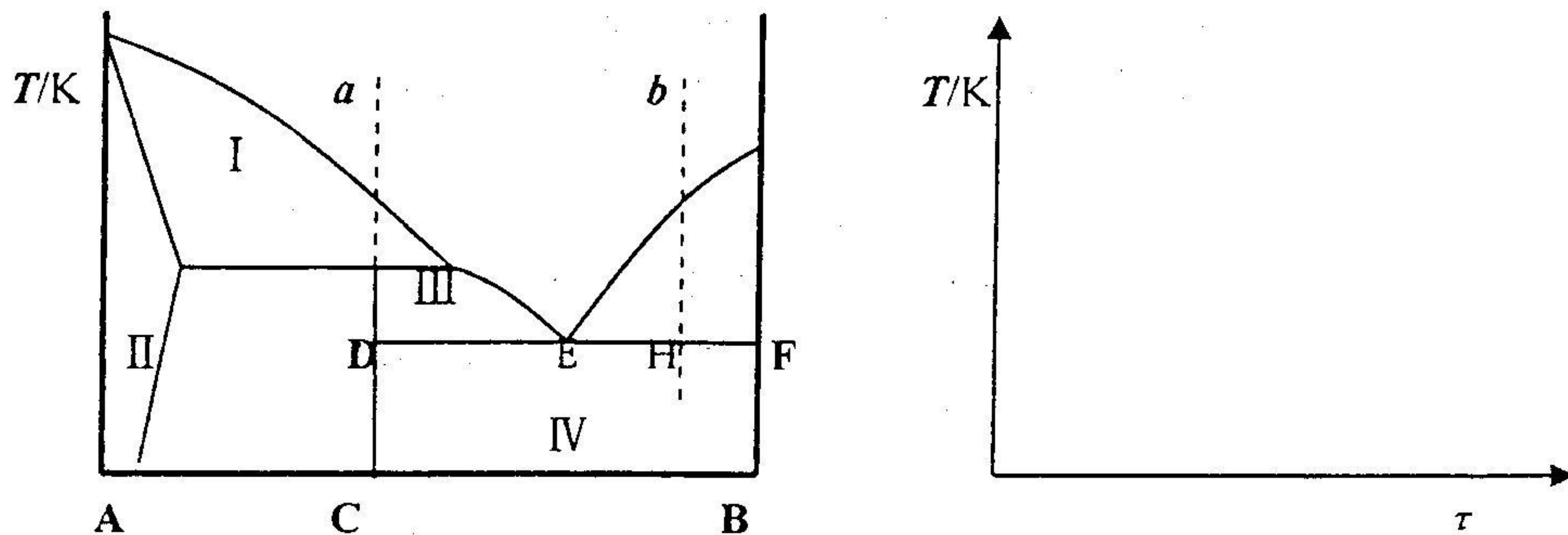
八. (15分)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  的气相分解反应为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ , 速率常数与温度的关系为:  $\ln(k/\text{s}^{-1}) = -30600/(T/\text{K}) + 95.788$ , 求:

1. 反应的活化能  $E_a$ ;
2. 该反应在 300K 时的速率常数
3. 300K 时将压力为 26.66kPa 的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  引入反应器中, 求总压达到 46.66kPa 的时间。

九. (12分) 已知某二元凝聚系统相图如下, C 为不稳定化合物。

1. 试填写下表并绘出  $a, b$  两系统点冷却时的步冷曲线。

区域或线	I	II	III	IV	DEF
存在的相					
自由度					



2. 当 10 mol  $b$  点的系统冷却到无限接近  $DEF$  线的  $H$  点时, 理论上能析出多少纯 B? (用线段表示)