

# 2009 年全国硕士研究生入学考试

## 自命题科目试题册

业务课代码: 728

业务课名称: 物理化学

考生须知: 1、答案必须写在答题纸上, 写在其它纸上无效。允许使用计算器。

2、答题时必须使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 用其他笔答题不给分。不得使用涂改液。

### 一、填空题 (填 $>$ , $<$ , $=$ 号, 每空 1 分, 每题 4 分, 共 20 分)

#### 1. 理想气体的卡诺循环过程

A.  $\Delta U$  \_\_\_\_ 0    B.  $W$  \_\_\_\_ 0    C.  $\Delta S$  \_\_\_\_ 0    D.  $Q$  \_\_\_\_ 0

#### 2. 298.15 K、100 kPa 时, 燃烧反应 $H_2(g) + (1/2) O_2(g) = H_2O(l)$

A.  $\Delta H$  \_\_\_\_ 0    B.  $W$  \_\_\_\_ 0    C.  $\Delta S$  \_\_\_\_ 0    D.  $\Delta G$  \_\_\_\_ 0

#### 3. 在纯水中溶入少量 $(NH_4)_2SO_4$ 后, 导致蒸气压、沸点、凝固点和化学势发生变化, 分别为

A.  $\Delta p(H_2O)$  \_\_\_\_ 0    B.  $\Delta T_b$  \_\_\_\_ 0    C.  $\Delta T_f$  \_\_\_\_ 0    D.  $\Delta \mu(H_2O)$  \_\_\_\_ 0

#### 4. 稀释 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液, 引起电导率、摩尔电导率、离子强度和平均活度系数变化, 分别有

A.  $\Delta \kappa$  \_\_\_\_ 0    B.  $\Delta \Lambda_m$  \_\_\_\_ 0    C.  $\Delta I$  \_\_\_\_ 0    D.  $\Delta \gamma_{\pm}$  \_\_\_\_ 0

#### 5. 等温等压下, 表面活性剂在溶液表面的吸附, 则:

A.  $(dy/da_2)_T$  \_\_\_\_ 0    B.  $\Gamma_2$  \_\_\_\_ 0    C.  $\gamma$  \_\_\_\_ 0    D.  $\Delta G$  \_\_\_\_ 0

### 二、单选题 (每题 2 分, 共 20 分)

#### 1. $\Delta H$ 不等于零的过程是

A. 理想气体等温膨胀    B. 理想气体的等温化学反应  
C. 实际气体节流膨胀    D. 封闭体系、无其他功的等压绝热过程

#### 2. 封闭体系中, 不可能发生的过程是

A.  $\Delta A_{T,p} > 0$     B.  $\Delta G_{T,p} > 0$     C.  $\Delta S_{A \rightarrow B} - \sum_A \frac{\delta Q}{T} < 0$     D.  $\Delta S_T < 0$

#### 3. 蒸气压法求实际溶液中溶剂的活度因子的公式是

A.  $\gamma_{x,A} = p_A / p_A^\circ x_A$     B.  $\gamma_{x,A} = p_A / p^\circ$     C.  $\gamma_{x,A} = p_A / k_{x,A} x_A$     D.  $\gamma_{x,A} = p_A / p_A^\circ$

#### 4. 低共溶二元固-液平衡相图中, 若某水-盐体系能形成 2 种稳定水合物, 则三相平衡线有

A. 1 根    B. 2 根    C. 3 根    D. 4 根

#### 5. 理想气体反应的各种形式的平衡常数中, 与 $T$ 和 $p$ 均有关的是

A.  $K^\circ$     B.  $K_p$     C.  $K_c$     D.  $K_x$

#### 6. 从降低超电势的角度考虑, 电解水制 $H_2$ 应选用的阴极材料是

A. Pt    B. Hg    C. Pb    D. Zn

#### 7. 某反应的 $3/4$ 寿期是半衰期的 2 倍, 则该反应的级数为

A. 0    B. 1    C. 2    D. 3

#### 8. 某基元反应放热 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其逆反应的活化能是正反应活化能的 2 倍, 则逆反应的活化能为

A.  $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$     B.  $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$     C.  $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$     D.  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### 9. 同一液体, 其弯曲液面和平面液面的蒸气压分别为 $p_1$ 和 $p_2$ , 在一定温度和外压下, 应有

A.  $p_1 > p_2$     B.  $p_1 < p_2$     C.  $p_1 = p_2$     D.  $p_1 > p_2$  或  $p_1 < p_2$

#### 10. 碱金属阳离子对带负电的溶胶的聚沉能力最强的是

A.  $Li^+$     B.  $Na^+$     C.  $K^+$     D.  $Rb^+$

三(20分)、在 100 kPa 时, 甲苯的沸点为 383.2 K, 已知此条件下  $S_m(l)=264.19 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}S_m=87.93 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 试计算:

- (1) 1 mol 液态甲苯在上述条件下蒸发过程的  $Q, W, \Delta_{\text{vap}}U_m, \Delta_{\text{vap}}H_m, \Delta_{\text{vap}}A, \Delta_{\text{vap}}G_m$  以及  $S_m(g)$ ;
- (2) 373.2 K 时, 甲苯的饱和蒸气压.

四(20分)、组分 A、B 及其化合物  $A_2B$  的熔点分别为 400 K、500 K 和 420 K, 两个低共熔点的温度分别为 300 K 和 350 K, 所对应的低共溶混合物分别含 A 80% 和 40% (物质的量百分数).

- (1) 画出该二组分体系相图的示意图, 并标出各相区的相态;
- (2) 若 100 mol 含 B 70% 的熔融物从 500 K 开始冷却至 200 K, 请画出该体系的步冷曲线, 并标出该曲线各区段的条件自由度  $f$ ;
- (3) 计算 (2) 中的物系冷却时, 最多可得到多少摩尔的纯 B.

五(20分)、298K 时, 正辛烷( $C_8H_{18}, g$ )、C(石墨)和  $H_2(g)$  的标准燃烧焓分别是  $-5512.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 正辛烷、氢气和石墨的标准熵分别为:  $463.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $130.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $5.694 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 设正辛烷和氢气是理想气体. 试求:

- (1) 298 K 下, 正辛烷生成反应的标准平衡常数  $K_p^\ominus$ ;
- (2) 增加压力对提高正辛烷的产率是否有利? 用  $K_x$  与压力的关系说明;
- (3) 升高温度对提高产率是否有利? 用  $K_p^\ominus$  与温度的关系说明;
- (4) 在 298 K 下进行反应, 若希望正辛烷物质的量分数在气体平衡混合物中达到 0.5, 需多大压力?

六(20分) 已知 298 K 时  $H_2O(l)$  的标准生成焓为  $-285.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 标准吉布斯生成自由能为  $-237.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 对于电池  $Pt | H_2(g, p^\ominus) | H_2SO_4(aq) | O_2(g, p^\ominus) | Pt$

- (1) 写出电池反应 (2F);
- (2) 计算 298 K 时电池的电动势、温度系数、反应的焓变和可逆放电过程的  $Q$ .

七(20分)、

甲苯加氢脱烷基的反应为  $C_6H_5CH_3 + H_2 = C_6H_6 + CH_4$

若按下述历程进行:  $H_2 + M \xrightarrow{k_1} M + 2H\cdot$  (1)

$H\cdot + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_2} C_6H_5\cdot + CH_3\cdot$  (2)

$CH_3\cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} CH_4 + H\cdot$  (3)

$H\cdot + H\cdot + M \xrightarrow{k_4} H_2 + M$  (4)

- (1) 证明苯的生成速率可用下式表示:

$$d[C_6H_6]/dt = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [H_2]^{1/2} [C_6H_5CH_3]$$

- (2) 若键能  $\epsilon(C_6H_5-CH_3) = 380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\epsilon(H-H) = 435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 试估算基元反应(1), (2), (4)的活化能, 并求出反应的表现活化能.

八(10分)、已知  $N_2$  分子的转动特征温度为 2.86 K, 用统计热力学方法计算在 298 K 下, 1 摩尔氮气分子转动对下列热力学函数的贡献:  $U_r, C_{V,r}, S_r, A_r$