

2010 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)

- 甲烷在等压绝热条件下的燃烧反应, 有
A. $\Delta H < 0$ B. $W \leq 0$ C. $\Delta U < 0$ D. $Q \leq 0$
- 液体水的化学势与温度 T 、压力 p 、表面积 A 和溶液组成 $x(\text{H}_2\text{O})$ 的关系为 (*指纯态)
A. $(\partial\mu^*/\partial T)_p \leq 0$ B. $(\partial\mu^*/\partial p)_T \geq 0$ C. $(\partial\mu^*/\partial A)_{p,T} \leq 0$ D. $\mu^* \geq \mu_x$
- A-B 双液系有很大负偏差, 则恒沸混合物系的蒸汽压 p 、沸点 T_m 、相组成 x 和条件自由度 f^* 分别有
A. $p \leq p_A^*$ B. $T_m \geq T_B^*$ C. $x_B(l) \equiv x_B(g)$ D. $f^* \leq 0$
- 对无限稀的两水溶液 HCl (1) 和 KCl (2), 其离子迁移数 t 和极限摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别有
A. $t_{(1)}(\text{Cl}^-) \leq t_{(2)}(\text{Cl}^-)$ B. $t_{(1)}(\text{H}^+) \geq t_{(2)}(\text{Cl}^-)$ C. $\Lambda_m^\infty(1) \geq \Lambda_m^\infty(2)$ D. $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) \equiv \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$
- 对反应 $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_2} A, B \xrightarrow{k_3} C$, 提高温度有利于获得产品 B, 根据 Arrhenius 经验式应有
A. $E_3 \leq E_1$ B. $E_2 \leq E_1$ C. $\Delta(k_1/k_3) \geq 0$ D. $\Delta k_2 \geq 0$

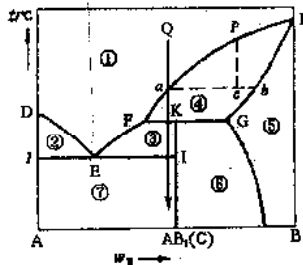
二、单选题 (每题 2 分, 共 20 分)

- 加热理想气体, 温度从 T_1 升高到 T_2 , 若过程非等压, 则 ΔH 应为
A. $\Delta H = 0$ B. $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$ C. ΔH 不存在 D. ΔH 等于其他值
- 对过冷水的结冰过程, 系统或环境的熵变应为
A. $\Delta S_R > 0$ B. $\Delta S_R = 0$ C. $\Delta S_R > 0$ D. $\Delta S_R < 0$
- 关于物质的相变热, 肯定有
A. $\Delta H_{\text{升华}} > \Delta H_{\text{蒸发}}$ B. $\Delta H_{\text{升华}} < \Delta H_{\text{蒸发}}$ C. $\Delta H_{\text{蒸发}} < \Delta H_{\text{融化}}$ D. $\Delta H_{\text{蒸发}} > \Delta H_{\text{融化}}$
- 一个含有 K^+, Na^+ 和 NO_3^- 三种离子的不饱和水溶液, 其独立组分数 C 为多少?
A. 2 B. 3 C. 4 D. 5
- 关于实际气体的反应平衡常数 $K_f^\ominus = K_f K_p^\ominus$, 理解正确的是
A. K_f 与压力无关 B. K_p^\ominus 与压力无关 C. K_f^\ominus 与压力无关 D. K_f^\ominus 与温度无关
- 与能量零点选取有关的热力学函数是
A. p B. C_p C. U D. S
- 二级反应消耗 7/8 的寿期是半衰期的多少倍?
A. 2 B. 4 C. 6 D. 7
- 已知 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus = 0.521 \text{ V}$, 则 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus$ 等于
A. 0.153 V B. 0.184 V C. -0.184 V D. 0.352 V
- 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 平衡时, 若其他条件不变, 将 CaCO_3 粉碎成细微颗粒, 则平衡
A. 左移 B. 右移 C. 不移动 D. 不能确定
- 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶, 以下电解质聚沉能力最强的是
A. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ B. MgSO_4 C. FeCl_3 D. NaCl

三(20分)、(1) 计算 -5°C 、 p^\ominus 下, 过冷液体苯凝固过程的 ΔH_m^\ominus 、 ΔS_m^\ominus 和 ΔG_m^\ominus , (2) 根据计算结果判断该过程是否自发。已知液态苯的正常凝固点为 5°C , 固体苯的摩尔熔化热为 $\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus(278\text{K}) = 9940\text{J mol}^{-1}$, 液态和固态苯的等压摩尔热容分别为 $C_{p,m}(l) = 127\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 和 $C_{p,m}(s) = 123\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。

四(20分)、A, B 二组分凝聚系统的相图如右图所示。

- 指明各数字编号的相区所代表的平衡相态, 以及物系位于 D, J, E, L, K 各点时的平衡相态;
- 4 kg 处于 P 点的物系冷却至 c 点时, 液相的质量为多少千克 (已知线段长度满足 $ac = 3cb$)?
- 绘出物系 Q 沿箭头方向的步冷曲线;
- 若要制备纯化合物 C, 应如何控制实验条件 (温度、组成)?



五(20分)、电池

$\text{Ag}(s), \text{AgBr}(s) | \text{HBr}(0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(100\text{ kPa}) | \text{Pt}$
在 298K 时的电动势 $E = -0.223\text{ V}$, 电池反应的标准焓变 $\Delta H_m^\ominus = -50\text{ kJ mol}^{-1}$, AgBr 的活度积 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-12}$, $\phi^\ominus(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.799\text{ V}$ 。

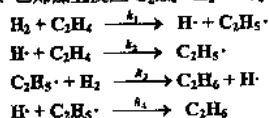
- 写出电池反应, 并说明该电池反应的自发性;
- 计算电池的标准电动势 E^\ominus ;
- 计算 1 F 电量通过时, 电池的热效应 Q_R ;
- 计算 $0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HBr 溶液的平均活度因子 γ_{\pm} 。

$$RT \ln K_{\text{sp}} = 0.592$$

$$0.0592$$

六(20分)、某气相一级反应, 333.2 K 时, 半衰期为 3460 s ; 338.2 K 时, 半衰期为 530 s 。试求算该反应的活化能、 333.2 K 时的活化焓、活化熵和活化吉布斯自由能。(已知 $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$, $k_B = 1.381 \times 10^{-23}\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

七(20分)、乙烯加氢反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ 的机理为:



设 $\text{H} \cdot$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ 处于稳定态。

- 试导出总反应的动力学方程式 (用 C_2H_4 的消耗速率表示);
- 若总反应速率常数 k 可忽略其中的求和项 k_4 , 写出总反应的表现活化能与各基元反应活化能之间的关系。

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = -k_1 \frac{[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_5]}{[\text{H} \cdot] + [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = \frac{R \ln K}{T}$$

八(10分)、1 mol N_2 (理想气体) 发生如下状态变化: $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$, 试从统计熵与配分函数的关系式出发, 导出熵变 $\Delta S(T, V)$ 的计算公式 (不必考虑振动、电子和核运动)。

$$k = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^2 \exp\left(\frac{\Delta S_m^\ominus}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m^\ominus}{RT}\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$