

重庆大学2005年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 342

科目名称: 物理化学 (含物理化学实验)

请考生注意:

答题一律 (包括填空题和选择题) 答在答题纸上或答题册上, 答在试题上按零分计。

一、选择或填空 (共 40 分, 每小题 2 分)

- 理想气体反抗一定压力绝热膨胀, 则有_____
 - 焓总是不变
 - 内能总是增加
 - 焓总是增加
 - 内能总是减少
- 1mol 理想气体 (1) 经定温自由膨胀使体积增加 1 倍; (2) 经定温可逆膨胀使体积增加 1 倍; (3) 经绝热自由膨胀使体积增加 1 倍; (4) 经绝热可逆膨胀使体积增加 1 倍。下列结论何者正确? _____
 - $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3 = \Delta S_4$
 - $\Delta S_1 = \Delta S_2, \Delta S_3 = \Delta S_4 = 0$
 - $\Delta S_1 = \Delta S_4, \Delta S_2 = \Delta S_3$
 - $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3, \Delta S_4 = 0$
- 在一绝热箱中装有水, 水中通一电阻丝, 由蓄电池供电。通电短一段时间后, 水及电阻丝的温度均略升高。今以水和电阻丝为体系, 其余为环境, 则有_____
 - $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0$
 - $Q = 0, W < 0, \Delta U > 0$
 - $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0$
 - $Q = 0, W > 0, \Delta U < 0$
- 正庚烷 C_7H_{16} (液) 在 25°C 时的标准摩尔燃烧焓为 -4854kJ/mol , 则其恒容摩尔燃烧热为_____。
- 1mol 液态苯在 353K 、标准压力下向真空等温蒸发为同温同压的蒸气 (设为理想气体, 苯在正常沸点 353K 下标准摩尔蒸发焓为 30.77kJ/mol), 则此过程的 $Q =$ _____, $\Delta S =$ _____, $\Delta G =$ _____。
- 在 298K 、 0.645mol NaCl 溶解于 4.559mol 水中, 所得溶液的蒸气压为 937.8Pa , 已知在该温度下纯水的蒸气压为 1705Pa , 则该溶液中水的活度为:_____, 活度系数为_____。
- 当某溶质溶于某溶剂中形成浓度一定的溶液时, 若采用不同的标准浓度, 则下列说法中正确的是:_____。
 - 溶质的标准态化学势相同
 - 溶质的活度相同
 - 溶质的活度系数相同
 - 溶质的化学势相同
- 压缩机致冷系数的最大值可表示为_____或_____。
- 甲醇 (A) — 氯仿 (B) 两物质形成完全互溶的二组分溶液, 在 $x_B = 0.6$ 处平衡蒸气压达最高值。则组成为 $x_B = 0.4$ 的溶液当处于气液平衡时, $x_B(g)$ 、 $x_B(l)$ 、 $x_B(\text{总})$ 的大小顺序为:_____。对 $x_B = 0.4$ 的溶液进行精馏, 则可得_____。

- 10 25°C时 0.01mol/kg 的蔗糖水溶液和 0.01mol/kg 食盐水溶液, _____ 的渗透压较大。
- 11 在一定温度和压力下,氢气和石墨粉在催化剂存在时发生化学反应生成种 n 碳氢化合物,达平衡时体系的组分数为_____。
- 12 $AlCl_3$ 溶于水后水解并有 $Al(OH)_3$ 沉淀生成,此系统的组分数为_____,相数为_____,自由度数为_____。
- 13 一般有机物可以用水蒸气蒸馏法提纯,当有机物的_____和_____越大时,提纯一定质量的有机物需用的水蒸气量越少,燃料越节省。
- 14 已知 $CaCO_3$ 的分解反应: $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, 在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r H_m^\theta$ 分别为 130.401kJ/mol 和 178.321kJ/mol, 且 $\Delta_r c_{p,m}^\theta = 0$, 欲使 $CaCO_3$ 在 101325Pa 外压下分解, 温度不能低于_____。
- 15 反应 $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$, 在 400°C 时达平衡, $\Delta_r H_m^\theta$ 为 133.5kJ/mol, 为使平衡向右移动, 可采取的措施有: _____、_____、_____、和_____。
- 16 298K, 有浓度均为 0.001mol/kg 的下列电解质溶液, 其离子平均活度系数最小的是_____。

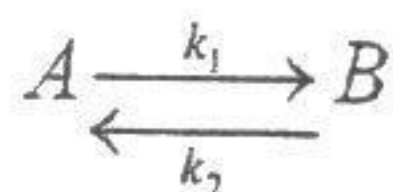
- ① $CuSO_4$ ② $CaCl_2$ ③ $LaCl_3$ ④ $NaCl$

17 等温等压 (原) 电池可逆放电时, 体系与环境交换之可逆热 Q_r 为: _____

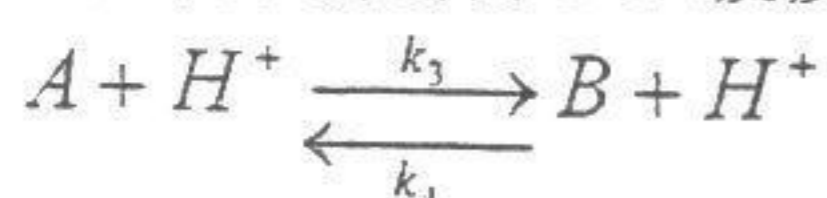
- ① $\Delta_r H_m$ ② $T\Delta_r S_m$ ③ $-\Delta_r G_m$ ④ 0

18 某反应 $A \rightarrow Y$, 如果反应物的浓度减少一半, 它的半衰期也缩短一半, 则该反应的级数为_____。

19 已知 A、B 构成 1-1 级对峙反应:



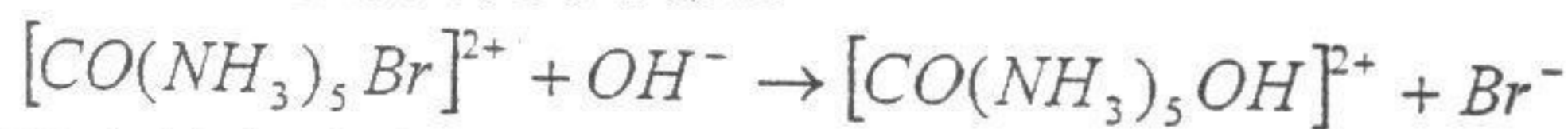
若用 H^+ 催化则构成 2-2 级反应:



则 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 的关系为: _____。

- ① $k_1 = k_3$, $k_2 = k_4$ ② $k_1 k_3 = k_2 k_4$ ③ $k_1 + k_3 = k_2 + k_4$ ④ $k_1 k_4 = k_2 k_3$

20 液相中进行的化学反应:



其反应速率随离子强度的减小而_____。

二、简述题 (共 35 分)

1 阐述测定电解质溶液中离子迁移数的三种方法及原理。(12 分)

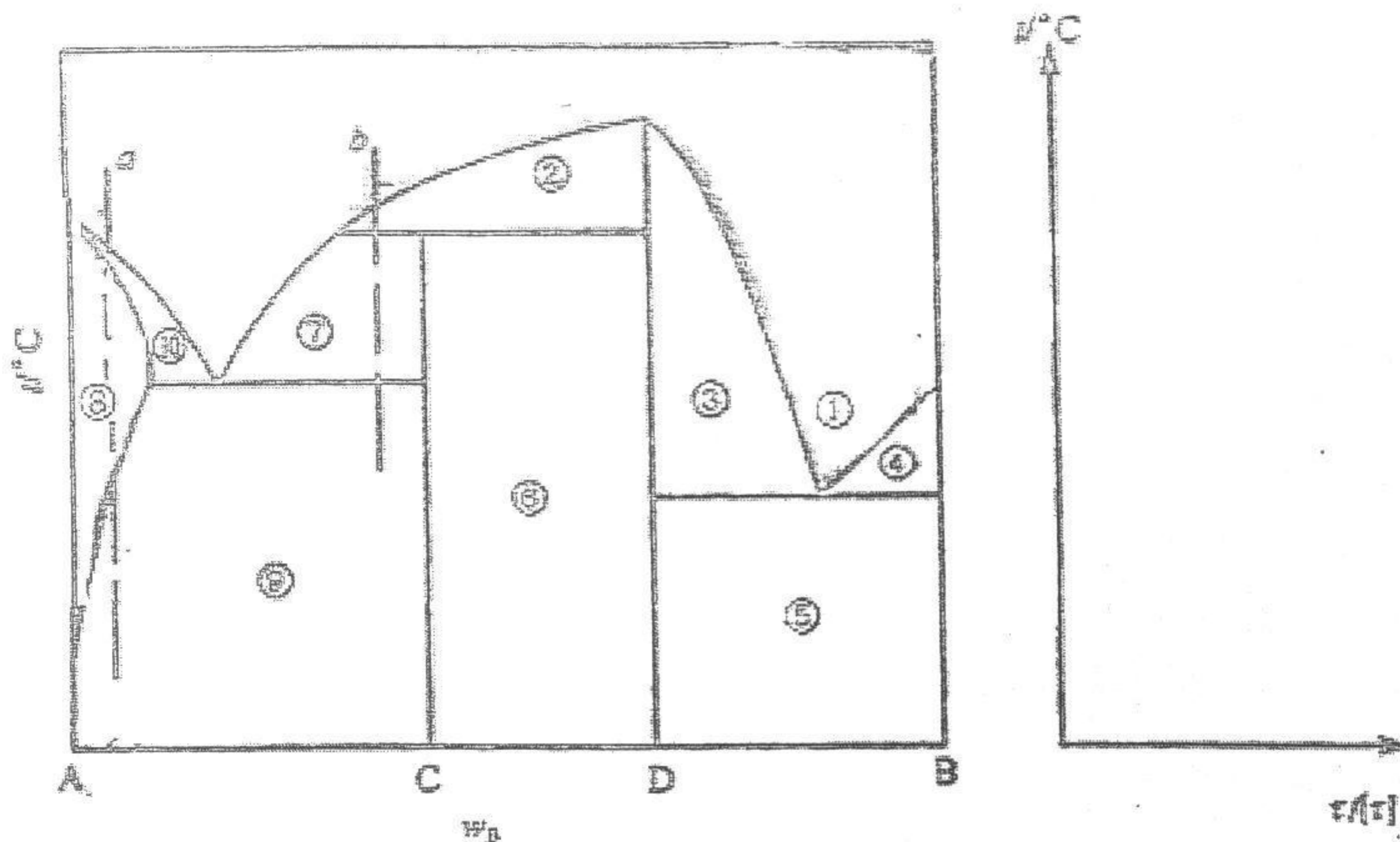
2 某凝聚系统相图如附图所示:

(1) 指出图中有几种化合物生成? 分别注明它们是相合熔点化合物或不相合熔点化合物;

(2) 注明图中各区域的相态及成分;

(3) 在相图右边画出 a、b 两组分的步冷曲线, 并说明冷却过程中的相态及成分的变化。(13 分)

3 试说明为什么自由液滴或气泡 (即不受外加力场影响时) 通常呈球形。(5 分)

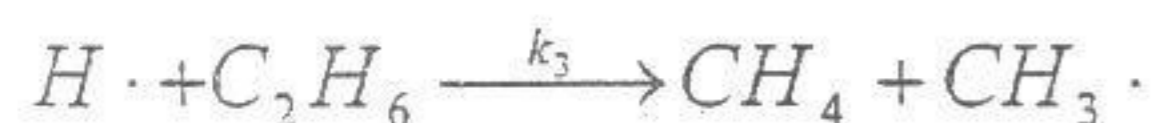
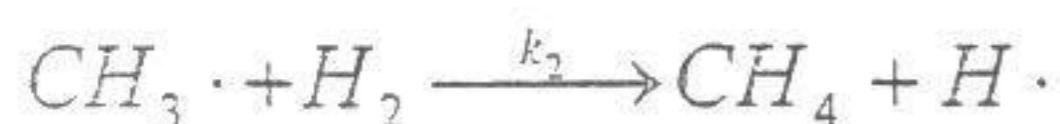
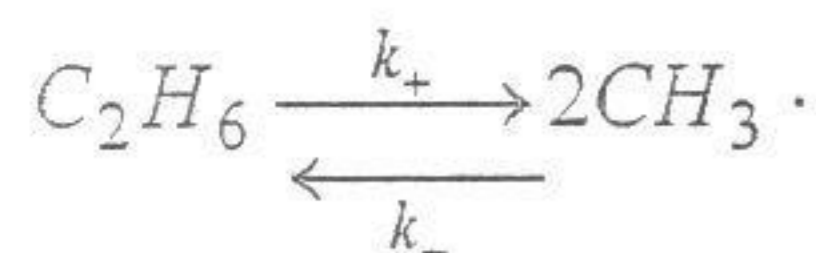


附图

4 体系由相同初始态分别经绝热可逆过程和绝热不可逆过程两条途径，到达具有相同体积的终态。因 $\Delta U = -W$ ，所以两条途径对应的功相同，对吗？为什么？（5分）

三、证明题（共 15 分）

1 已知反应 $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ 机理为：



试证明反应的总级数为 $\frac{3}{2}$ 。（7分）

2 试证明在 A、B 二组分溶液中，若组分 B 在某一浓度范围内遵从亨利（Henry）定律，则在该浓度范围内组分 A 必遵从拉乌尔（Raoult）定律。（8分）

四、计算题（共 60 分）

1 2 mol 某理想气体 ($C_{p,m} = 29.36 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) 在绝热条件下由 273K、1.000 MPa 膨胀到 203.5K、0.1000 MPa，求该过程的 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 。

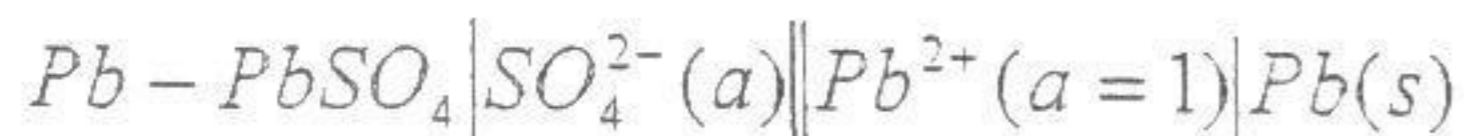
2 反应 $3CuCl(g) = Cu_3Cl_3(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\theta$ 与 T 的关系如下：

$$\Delta_r G_m^\theta / (J \cdot mol^{-1}) = -528858 - 52.34(T/K) \lg(T/K) + 438.2(T/K)$$

求：(1) 2000K 时，此反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ ；

(2) 此反应在 2000K、101.325 kPa 下平衡混合物中 Cu_3Cl_3 的摩尔分数。

3 已知 298K 下列电池



中各物质的数据如下表所示：

物质	$PbSO_4(s)$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
$\Delta_f H_m^\theta (kJ \cdot mol^{-1})$	-918.4	1.63	-907.5
$\Delta_f G_m^\theta (kJ \cdot mol^{-1})$	-811.2	-24.30	-742.0

(1) 请写出该电池的电极反应和电池反应;

(2) 求出 298K 下该电池的电动势及其温度系数;

(3) 若 298K 下测得该电池的电动势为 0.226V, 试计算 SO_4^{2-} 的活度。

4 气相反应: $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ 能进行完全, 且速率方程为: $r = kp_{NO}^\alpha p_{H_2}^\beta$ 。实验结果为:

$p_{0,NO} / kPa$	80	80	1.3	2.6	80
$p_{0,H_2} / kPa$	1.3	2.6	80	80	1.3
$t_{1/2} / s$	19.2	19.2	830	415	10
T/K	1093	1093	1093	1093	1113

(1) 计算反应级数 α 和 β ;

(2) 计算反应的实验活化能。