

## 深圳大学 2012 年硕士研究生入学考试初试试题

(答题必须写在答题纸上, 写在本试题纸上无效)

考试科目代码: 915 考试科目名称: 物理化学专业: 化学、应用化学、材料物理与化学、材料学、材料加工工程

## 一、选择题 (本大题含 10 道小题, 每小题 2 分, 共 20 分)

1-1. 对于孤立系统中发生的任意变化过程, 有 ( )

- A.  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$                       B.  $\Delta U = 0, \Delta H > 0$   
 C.  $\Delta U > 0, \Delta H > 0$                       D.  $\Delta U = 0, \Delta H$  无法确定

1-2. 理想气体绝热向真空膨胀, 则 ( )

- A.  $\Delta S = 0, W = 0$                       B.  $\Delta H = 0, \Delta U = 0$   
 C.  $\Delta G = 0, \Delta H = 0$                       D.  $\Delta U = 0, \Delta G = 0$

1-3. 可以改变理想气体化学反应的标准平衡常数的方法是 ( )

- A. 增加反应物的浓度                      B. 加入惰性气体  
 C. 改变系统的压力                      D. 改变反应温度

1-4. 下列各物理量中是偏摩尔量的是 ( )

- A.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{C \neq B}}$     B.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, P, n_{C \neq B}}$     C.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_{C \neq B}}$     D.  $\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_{C \neq B}}$

1-5. 对于恒沸混合物, 下列说法错误的是 ( )

- A. 不具有确定组成  
 B. 气液平衡时气相组成和液相组成相同  
 C. 其沸点随外压的变化而变化  
 D. 与化合物一样具有确定组成

1-6. 下列溶液中, 摩尔电导率最大的是 ( )

- A.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 水溶液                      B.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 水溶液  
 C.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 水溶液                      D.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 水溶液

1-7. 已知  $25^{\circ}\text{C}$  时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为  $p_A^*$ 、化学势为  $\mu_A^*$ 、标准压力下的凝固点为  $T_f^*$ 。现将少量不挥发性溶质 B 溶于 A 中形成理想稀溶液,  $25^{\circ}\text{C}$  时该溶液中 A 的蒸气压为  $p_A$ 、化学势为  $\mu_A$ 、标准压力下溶液的凝固点为  $T_f$ , 则以下关系式正确的是 ( )

A.  $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$

B.  $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* < T_f$

C.  $p_A^* > p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$

D.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$

1-8. 表面活性剂是指在液体中加入少量该物质时, 可以 ( )

A. 基本不影响液体的表面张力

B. 增大液体的表面张力

C. 显著增大液体的表面张力

D. 显著降低液体的表面张力

1-9. 定温、定压条件下, 由 A 和 B 两种液体混合形成理想液态混合物时, 以下说法正确的是 ( )

A.  $\Delta_{\text{mix}}H=0$     B.  $\Delta_{\text{mix}}S=0$     C.  $\Delta_{\text{mix}}A=0$     D.  $\Delta_{\text{mix}}G=0$

1-10. 基元反应  $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$  是 ( )

A. 单分子反应

B. 双分子反应

C. 三分子反应

D. 四分子反应

## 二、填空题 (本大题含 10 个空, 每空 2 分, 共 20 分)

2-1. 水在三相点时的摩尔蒸发热为  $44.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 摩尔熔化热为  $5.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则其摩尔升华热为 \_\_\_\_\_  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2-2. 根据熵是系统混乱度的一种度量, 可以判断出反应  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  的  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 0。

2-3. 由 A 和 B 二组分构成的  $\alpha$  和  $\beta$  两相系统, 在定温定压条件下, A 由  $\alpha$  相自发地向  $\beta$  相转移的条件是  $\mu_A(\alpha)$  \_\_\_\_\_  $\mu_A(\beta)$ 。(填写 “>”、“=” 或 “<”)

2-4. 已知苯和甲苯混合形成理想液态混合物。现在  $25^\circ\text{C}$  时将 1 mol 纯液态苯加入到大量的苯的物质的量分数为 0.500 的苯和甲苯的混合物中, 则此过程的  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ J。

2-5. 将 68.4 g 蔗糖 (摩尔质量  $M = 342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 溶于 1000 g 水中形成理想稀溶液, 则  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  时该溶液的沸点为 \_\_\_\_\_  $^\circ\text{C}$ 。已知水的沸点升高常数  $K_b = 0.52 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2-6.  $25^\circ\text{C}$  时, NaCl、NaAc 和 HCl 水溶液的无限稀释摩尔电导率分别为  $1.2645 \times 10^{-2}$ 、 $0.9101 \times 10^{-2}$  和  $4.2616 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则 HAc 水溶液的无限稀释摩尔电导率为 \_\_\_\_\_  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2-7. 已知  $\varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ ,  $\varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$ , 则反应  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(a = 0.1) = \text{Pb}^{2+}(a = 0.1) + \text{Sn}(\text{s})$  \_\_\_\_\_ 正向自发进行。(填写 “能够” 或 “不能”)

2-8. 氢氧化铁溶胶显红色。由于胶体粒子吸附正电荷, 当把直流电源的两极插入该溶胶时, 在负极附近颜色逐渐变深, 这是 \_\_\_\_\_ 现象的结果。

2-9. 已知反应  $\text{A} + 2\text{B} = \text{D}$  是基元反应, 根据质量作用定律, 该反应的速率公式可以表示为  $r =$  \_\_\_\_\_。

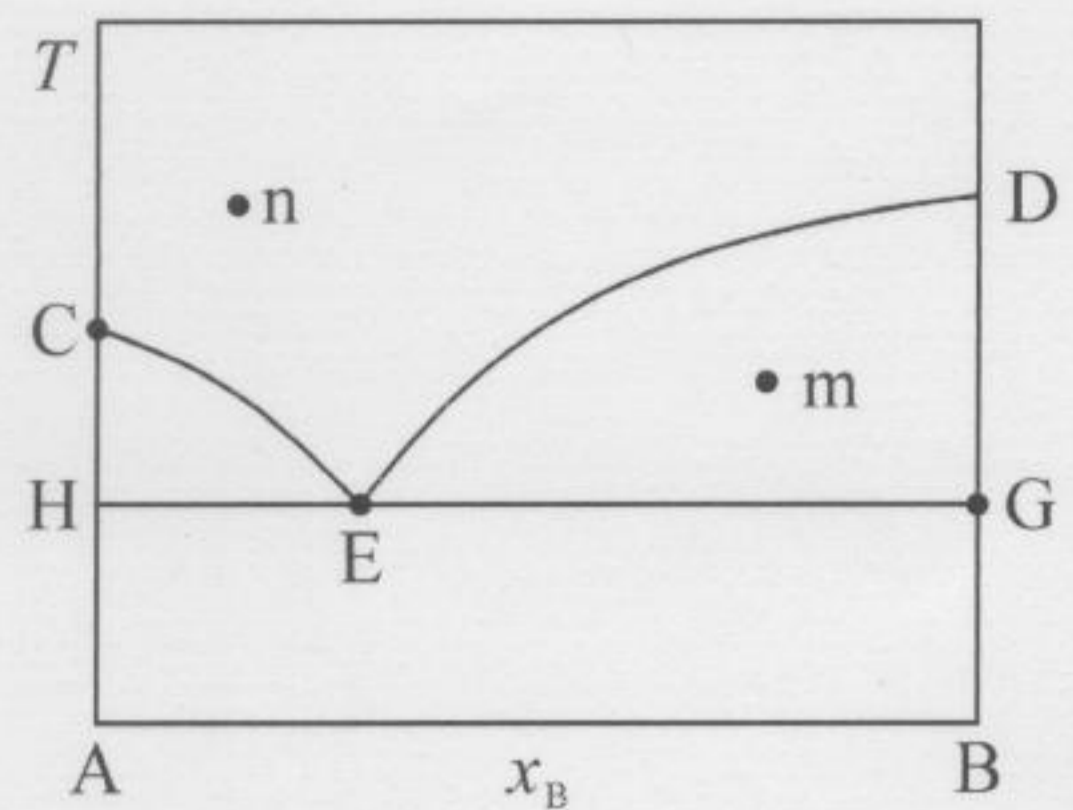
2-10. 某反应进行完全所需的时间是有限的, 且  $t = c_0/k$ , 该反应级数为 \_\_\_\_\_ 级。

### 三、简答题 (本大题含 4 道小题, 每小题 5 分, 共 20 分)

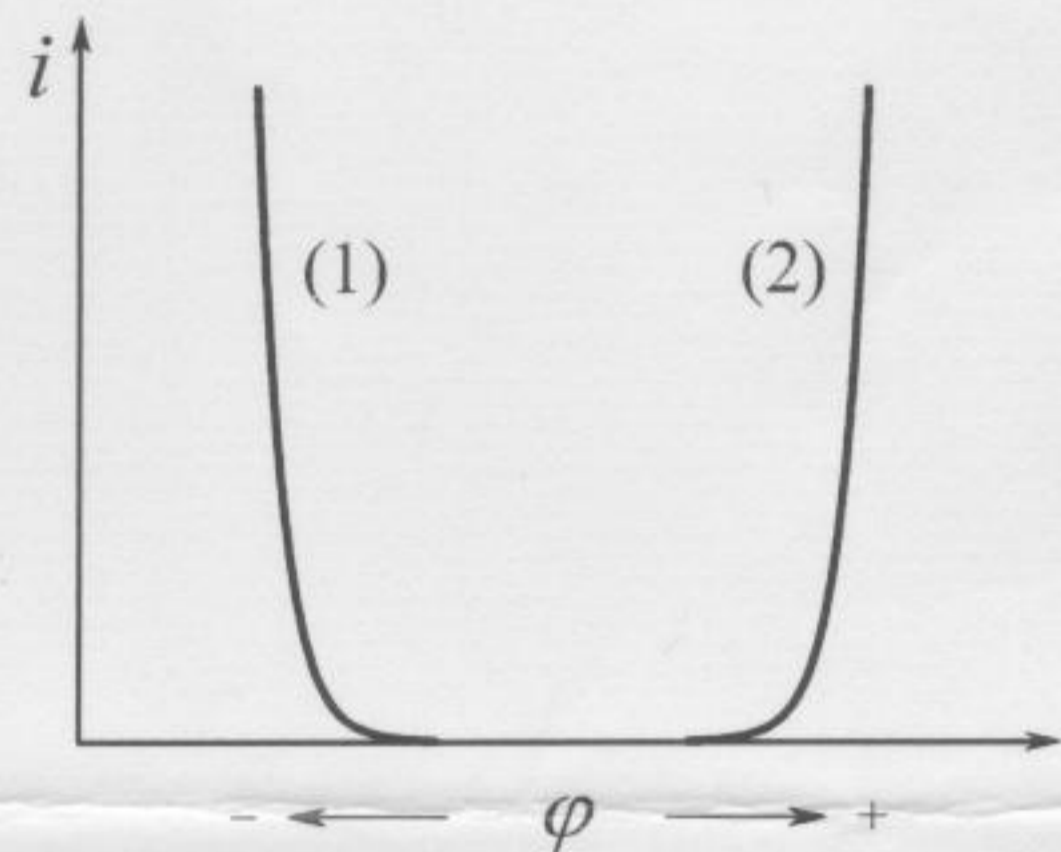
3-1. “系统的温度升高时就一定会从环境吸热; 而温度不变时, 系统既不吸热也不放热”。这种说法对吗? 各举一个例子加以说明。

3-2.  $-10^\circ\text{C}$ 、 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  的过冷水可以自发凝结成同温同压的冰, 但该过程的  $\Delta S < 0$ 。这一结果与熵增原理相矛盾吗? 为什么?

3-3. 如图所示, 对于形成简单低共熔混合物系统的二元相图, 当物系点分别处于 C、E、G 点及 m、n 点时, 对应的平衡共存的相数各是多少? 分别是哪些相?



3-4. 请指出如图所示的极化曲线是原电池的还是电解池的极化曲线? 其中哪一条是阳极极化曲线, 哪一条是阴极极化曲线? 并简要说明原因。



#### 四、计算题 (本大题含 6 道计算题, 每小题 15 分, 共 90 分)

4-1. 1 mol 单原子分子理想气体在绝热条件下由 300 K、 $10^6$  Pa 膨胀到 200 K、 $10^5$  Pa, 试计算该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。

4-2. 已知  $1.01325 \times 10^5$  Pa 时乙醚的沸点为  $35^\circ\text{C}$ , 在此沸点时其摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  为  $25.104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设液体的体积可忽略不计, 气体可看作是理想气体, 试计算:

(1) 1 mol 乙醚液体在  $35^\circ\text{C}$ 、 $1.01325 \times 10^5$  Pa 时蒸发为同温同压下的乙醚气体过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ ;

(2) 1 mol 乙醚液体在  $35^\circ\text{C}$ 、 $1.01325 \times 10^6$  Pa 时蒸发为同温同压下的乙醚气体过程的  $\Delta G$ 。

4-3. 电池  $\text{Hg(l)}, \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) \mid \text{Br}^- \mid \text{AgBr}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$  在  $p^\theta$  下  $25^\circ\text{C}$  附近时, 该电池标准电动势与温度的关系是:  $E^\theta / \text{mV} = 68.04 + 0.312(t / ^\circ\text{C} - 25)$ , 当通过 1 F 电量时,

- (1) 写出电极反应与电池反应;
- (2) 求算在  $p^\theta$  和  $25^\circ\text{C}$  时该电池反应的  $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$  和  $\Delta_r S_m^\theta$ 。

4-4. 已知液体 A 和液体 B 可形成理想液态混合物。若在外压为 101.3 kPa 时, 某种组成的该混合物在 373 K 时开始沸腾, 试计算此时:

- (1) 该液态混合物的组成;
- (2) 蒸气相的组成。

已知在 373 K 时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为 193.3 kPa, 纯液体 B 的饱和蒸气压为 66.6 kPa。

4-5. 已知 373 K 时反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{COCl}_2(\text{g})$  的标准平衡常数  $K^\theta = 1.25 \times 10^8$ ,  $\Delta_r S_m^\theta = -125.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设反应的  $\Delta C_p = 0$ , 试计算:

- (1) 373 K 时  $\text{COCl}_2(\text{g})$  按上述反应的逆反应进行分解时的  $\Delta_r H_m^\theta$ ;
- (2) 如果开始时系统中只有  $\text{COCl}_2(\text{g})$  并保持系统压力为 200 kPa, 要使  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的解离度  $\alpha$  为 0.001, 则反应温度需要控制为多少度?

4-6. 已知双光气的分解反应  $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$  为一级反应。553 K 时将一定量的双光气迅速引入一个密闭恒容容器内, 经过 715 s 后测得系统的压力为 2710 Pa; 经过很长时间使双光气完全分解后系统的压力为 4008 Pa。578 K 时重复上述实验, 经过 320 s 后系统的压力为 2838 Pa, 双光气完全分解后系统的压力为 3554 Pa。求:

- (1) 该分解反应在 553 K 时的反应速率常数;
- (2) 该反应的活化能。