

青岛大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 829 科目名称: 物理化学 (共 4 页)

请考生写明题号, 将答案全部答在答题纸上, 答在试卷上无效

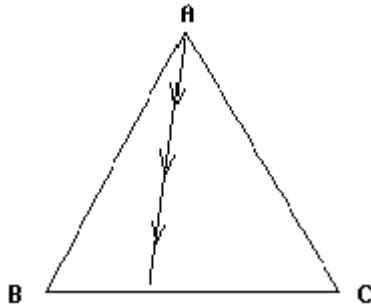
一、判断题 (每小题 2 分, 共 16 分), 正确的标 “√”, 错误的标 “×”

1. 只要始、终态一定, 不管由始态到终态进行的过程是否可逆, 熵变就一定。 ()
2. 已知反应 $A \rightarrow B + C$ 对 A 来说为二级, 当反应物 A 转化率是同一个百分数时, 若初始浓度愈低, 则所需时间愈短。 ()
3. 随浓度增大电解质溶液的电导率先增大后减小。 ()
4. 氢电极的标准电极电势在任何温度下都等于零。 ()
5. 理想气体反应, 定温定容条件下添加惰性气体时平衡不移动。 ()
6. BET 吸附等温式可用于物理吸附。 ()
7. 水在玻璃毛细管中时正常沸点高于 100°C 。 ()
8. 超电势的存在, 使原电池的输出电压变小。 ()

二、选择题 (每小题 2 分, 共 20 分)

1. 在下列变化中, 可以使用 Clausius-Clapeyron 方程的是: ()
 (A) $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$ (B) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
 (C) $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$ (D) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
2. 20°C 时, 相同浓度 (均为 $0.005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的 LaCl_3 , CaCl_2 和 KCl 三种电解质水溶液, 离子平均活度因子由大到小的顺序是 ()
 (A) $\text{LaCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$ (B) $\text{LaCl}_3 > \text{KCl} > \text{CaCl}_2$
 (C) $\text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3 > \text{KCl}$ (D) $\text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3$
3. 在一定量用 KI 作为稳定剂的 AgI 溶胶中, 加入下列浓度相同的电解质溶液, 在一定时间内使溶胶完全聚沉所需电解质的量最少的是 ()
 (A) KNO_3 (B) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (C) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (D) NaNO_3

4. 与分子运动空间有关的分子运动的配分函数是： ()
 (A) 振动配分函数 (B) 转动配分函数
 (C) 平动配分函数 (D) 前三个配分函数均与分子运动空间无关
5. 如图所示, 当物系点在通过 A 点的一条直线上变动时, 则此物系的特点是



- (A) B 和 C 的百分含量之比不变 (B) A 的百分含量不变
 (C) B 的百分含量不变 (D) C 的百分含量不变
6. 298K, 当 H_2SO_4 溶液的浓度从 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 其电导率 k 和摩尔电导率 Λ_m 将: ()
 (A) k 减小, Λ_m 增加 (B) k 增加, Λ_m 增加
 (C) k 减小, Λ_m 减小 (D) k 增加, Λ_m 减小
7. 硫酸与水可以形成三种稳定的水合物, 即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。在标准压力下, 与硫酸水溶液和冰能平衡共存的硫酸水合物的最大数目为: ()
 (A) 1 种 (B) 2 种 (C) 3 种 (D) 无法判断
8. 298 K 时, 将反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(a_1=1.0) = \text{Zn}^{2+}(a_2) + \text{Ni}(\text{s})$ 设计成电池, 测得电动势为 0.54 V, 则 Zn^{2+} 的活度 a_2 为: ()
 (已知 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$)
 (A) 0.31 (B) 0.005 (C) 0.097 (D) 0.04
9. 某系统经历一个不可逆循环后, 下列正确的是: ()
 (A) $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ (B) $\Delta S_{\text{sys}} = 0$, $\Delta S_{\text{sur}} = 0$
 (C) $\Delta S_{\text{sys}} = 0$, $\Delta S_{\text{sur}} > 0$ (D) $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} > 0$
10. 对临界胶束浓度 (CMC) 说法不正确的是 ()
 (A) CMC 是形成胶束的最低浓度
 (B) 在 CMC 前后溶液的表面张力有显著变化
 (C) 在 CMC 前后溶液的电导值变化显著

(D) 达到 CMC 以后溶液的表面张力不再有明显变化

三、计算题

1. 1 mol 单原子分子理想气体, 初始状态为 25°C, 101 325 Pa 经历 $\Delta U=0$ 的可逆变化后, 体积为初始状态的 2 倍。请计算 Q , W 和 ΔH 。(10 分)

2. 在水的标准沸点 100kPa 和 373K 下, 把 1mol 水蒸气可逆压缩为液体, 计算:

(1) 该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔA , ΔG 和 ΔS 。

已知 373K 和 100kPa 下, 水的摩尔汽化热为 $40.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 在 373K 和 130kPa 时, 把 1mol 水蒸发为蒸汽的 ΔG 是多少? 并说明该过程是否自发及理由(可做合理近似) (12 分)

3. 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物。在 343K 时, 1mol 纯 A 与 2mol 纯 B 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66kPa, 若在液态混合物中再加入 3mol 纯 A, 则液态混合物的总蒸气压为 70.93kPa。试求:

(1) 纯 A 与纯 B 的饱和蒸气压;

(2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 与 B 各自的摩尔分数。

(10 分)

4. 定容气相反应 $A \rightarrow Y$ 的速率常数 k 与温度 T 具有如下关系式:

$$\ln(k/s^{-1}) = 24.00 - \frac{9622}{T/K}$$

求此反应的活化能 E_a 。

欲使 A 在 10min 内转化率达到 90%, 反应温度应为多少? (10 分)

5. 有电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(1.0\text{kPa}) | \text{HBr}(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgBr(s)} | \text{Ag(s)}$, 已知在 298K 时的电动势 $E=0.165\text{V}$, AgBr(s) 的活度积常数 $K_{\text{ap}}=1.0 \times 10^{-12}$, 金属银电极的标准电极电势 $\phi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\theta = 0.799\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算电池的标准电动势 E^\ominus ;

(3) 计算 $\text{HBr}(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的平均活度因子 γ_{\pm} , 设氢气是理想气体。(15 分)

6. 苯的正常沸点为 353.3 K, 298.15 K 时表面张力为 $0.02822\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 试估算半径为 $1 \times 10^{-7}\text{m}$ 的小苯液滴的蒸气压力, 已知苯的密度为 $\rho=873\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

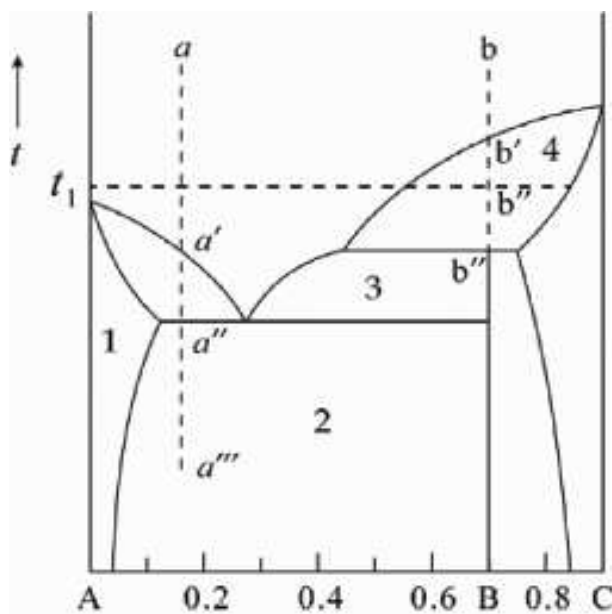
(楚顿规则 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 88 J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1} T_b$)

(10 分)

四、说明题

1. 何谓水的冰点与三相点？二者有何区别？ (12 分)
2. 何谓超电势？试讨论超电势存在的利弊。 (15 分)

五、某二元凝聚体系相图如下所示。



1. 填表

相区	平衡相态	自由度数
1		
2		
3		
4		

2. 画出系统点 a 和 b 的步冷曲线，并详细注明冷却过程相变情况。
3. 有几条三相线？分别是哪三相平衡共存？ (20 分)