

青岛大学 2010 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 5 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、选择题（30 分）

1.(3 分) 对于一定量的理想气体，有可能发生的过程是：

- (1) 对外做功且放出热量 (2) 恒容绝热升温、无非膨胀功
(3) 恒压热容膨胀 (4) 恒温绝热膨胀
(A) (1)、(4) (B) (2)、(3)
(C) (3)、(4) (D) (1)、(2)

2.(3 分) 已知 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 在正常沸点时的气化热为 $40.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，某非挥发性物质 B 溶于 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 后，其沸点升高 10 K，则该物质 B 在溶液中的摩尔分数为：

- (A) 0.290 (B) 0.710
(C) 0.530 (D) 0.467

3.(3 分) (1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和
(2) 对于纯组分，则化学势等于其摩尔 Gibbs 函数
(3) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Henry 定律
(4) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律

上述诸说法正确的是：

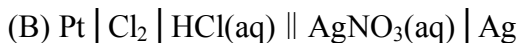
- (A) (1), (2) (B) (2), (3)
(C) (2), (4) (D) (3), (4)

4.(3 分) 在含有 $\text{C}(s)$, $\text{H}_2\text{O}(g)$, $\text{CO}(g)$, $\text{CO}_2(g)$, $\text{H}_2(g)$ 五个物种的平衡系统中，其独立组分数 C 为：

- (A) 3 (B) 2
(C) 1 (D) 4

5.(3 分) 通过电动势的测定，可以求难溶盐的活度积，今欲求 AgCl 的活度积，则应设计的电池为：





6. (3分) 对于二级反应 $2\text{A} \rightarrow \text{P}$, 若 A 反应掉 1/2 和 3/4 所需时间分别为 $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$, 则 $t_{1/2} : t_{3/4}$ 为:

(A) 1: 2

(B) 1: 3

(C) 1: 5

(D) 无法确定

7. (3分) 在刚性密闭容器中, 有下列理想气体反应达到平衡 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$, 若在恒温下加入一定量惰性气体, 则平衡将:

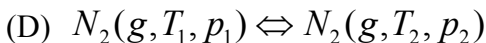
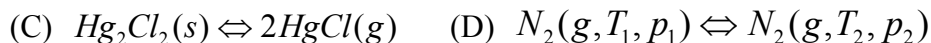
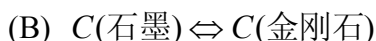
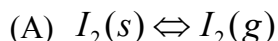
(A) 向右移动

(B) 向左移动

(C) 不移动

(D) 无法确定

8. (3分) 下列过程能适用方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 的是:



9. (3分) 将 0.012 dm^3 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 dm^3 浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制备的溶胶, 其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是:

(A) 向正极移动

(B) 向负极移动

(C) 不规则运动

(D) 静止不动

10. (3分) 放射性 Pb^{201} 的半衰期为 8 h, 1 g 放射性 Pb^{201} 在 24 h 后还剩下:

(A) 1/8 g

(B) 1/4 g

(C) 1/3 g

(D) 1/2 g

二、填空题 (20分)

1. (2分) 在 273K 及一个大气压力下, 1mol 冰融化成水, 以冰和水为系统, W _____ 0, Q _____ 0, ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。(填写 >, =, <)

2. (2分) 已知 298 K 时水的离子积 $K_w = 1.008 \times 10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$,

$\Lambda_m^\infty(\text{NaOH}) = 0.02478 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) = 0.042616 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 0.012645 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 298 K 时, 水的电导率应为
_____ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

3. (2分) 在一个真空容器中, 投入 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 加热分解达平衡, 其独立组分数为_____。若投入 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 加热分解达平衡, 则其独立组分数为_____。

4. (2分) 温度从 298 K 升高到 308 K, 反应的平衡常数加倍, 该反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ (设其与温度无关) = _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. (2分) 298 K 时, 已知 $\phi^\theta(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\phi^\theta(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, 将这两个电极排成自发电池时的表示式为_____, $E^\theta =$ _____。

6. (2分) 某一级反应, 反应物质的 1% 发生变化需要 1 s, 要使反应物质的 99% 发生变化, 需要时间为_____ s。

7. (2分) 已知 $\phi^\theta(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $\phi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, 在 25°C , p^θ 时, 以 Pt 为阴极, 石墨为阳极, 电解含有 $\text{FeCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的水溶液, 若电解过程不断搅拌溶液, 且超电势可忽略不计, 则最先析出的金属是_____。

8. (2分) 石墨(C)和金刚石(C)在 25°C , p^θ 下的标准燃烧焓分别为 $-393.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-395.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则金刚石的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ (金刚石, 298 K) 为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

9. (2分) 已知 373K 时液体 A 的饱和蒸气压为 10^5 Pa , 液体 B 的饱和蒸气压为 $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。设 A 和 B 构成理想溶液, 则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 在气相中 A 的摩尔分数为_____。

10. (2分) 平行反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ (1); $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{D}$ (2), 其反应 (1) 和 (2) 的指前因子相同而活化能不同, E_1 为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_2 为 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则当在 1000 K 进行时, 两个反应速率常数的比 $k_1/k_2 =$ _____。

三、计算题 (60分)

1. (10分) 303.15 K 时, 1 mol 某理想气体从压力为 810.6 kPa 经等温可逆过

程变化到压力为 101.3 kPa, 求该过程的 $Q, W, \Delta U_m, \Delta H_m, \Delta S_m, \Delta A_m, \Delta G_m$ 。

2. (10 分) 在 250°C 及标准压力下, 1 mol PCl_5 部分解离为 PCl_3 和 Cl_2 , 达到平衡时通过实验测知混合物的密度为 $2.695 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算 PCl_5 的解离度 α 以及解离反应在该温度时的 K^θ 和 $\Delta_r G_m^\theta$ 。(已知 P 和 Cl 的摩尔质量分别为 $31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

3. (10 分) 环氧乙烷的分解是一级反应。380°C 的半衰期 363 min, 反应的活化能为 $217.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求该反应在 450°C 条件下完成 75% 所需时间。

4. (15 分) 试求标准压力下, -5°C 的过冷液体苯变为固体苯的 ΔS , 并判断此凝固过程是否可能发生。已知苯的正常凝固点为 5°C , 在凝固点时熔化热 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\theta = 9940 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 液体苯和固体苯的平均定压摩尔热容分别为 127 和 $123 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. (15 分) 已知 25°C 时, AgCl 的标准摩尔生成焓是 $-127.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag 、 AgCl 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵分别是 42.702, 96.11 和 $222.95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 25°C 时对于电池 $(\text{Pt}) \text{Cl}_2(\text{p}^\theta) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{AgCl}(\text{s}) - \text{Ag}(\text{s})$

- (1) 电池的电动势;
- (2) 电池可逆放电时的热效应;
- (3) 电池电动势的温度系数。

四、简答题 (40 分)

1. (10 分) 证明: $C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

2. (10 分) 已知在二氧化硅溶胶的形成过程中, 存在下列反应:



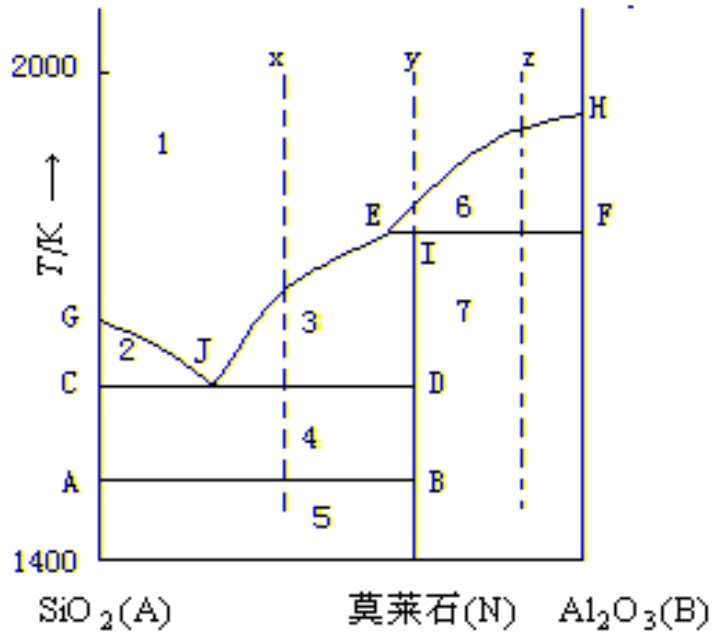
- (1) 试写出胶团的结构式, 并注明胶核、胶粒和胶团;
- (2) 指明二氧化硅胶团电泳的方向, 并简单说明原因。

3. (10 分) 请根据所学的物理化学知识解释下面现象的基本原理。

- (1) 锄地保墒 (保墒意指保持土壤水分) (5 分)
- (2) 人工降雨 (5 分)

4. (10 分) 下图是 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系在高温区间的相图, 本相图在耐火材料

工业上具有重要意义，在高温下， SiO_2 有白硅石(R)和鳞石英(A)两种变体，AB 是这两种变体的转晶线，AB 线之上为白硅石，之下为鳞石英。



- (1) 指出各相区有哪些相组成；
 - (2) 图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存；
 - (3) 画出从 x, y, z 点冷却的步冷曲线。
- (莫莱石的组成为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)