

青岛大学 2012 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、选择题 (20 分)

1. (2 分) 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程：

- (A) 可以从同一始态出发达到同一终态
- (B) 从同一始态出发，不可能达到同一终态
- (C) 不能断定 (A)、(B) 中哪一种正确
- (D) 可以达到同一终态，视绝热膨胀还是绝热压缩而定

2. (2 分) 298 K, 标准压力 P^θ 下有两瓶萘溶液，第一瓶为 2dm^3 (溶有 0.5mol 萘)，第二瓶为 1dm^3 (溶有 0.25mol 萘)，若以 μ_1 、 μ_2 分别表示两瓶中萘的化学势，则：

- (A) $\mu_1 = 10\mu_2$
- (B) $\mu_1 = 2\mu_2$
- (C) $\mu_1 = \mu_2$
- (D) $\mu_1 = 0.5\mu_2$

3. (2 分) 若 298 K 时，反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 $K_p^\theta = 8.834$ ，则当 $p(\text{NO}_2) = 1\text{ kPa}$, $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 10\text{ kPa}$ 时，反应将_____。

- (A) 向生成 N_2O_4 方向进行
- (B) 向生成 NO_2 方向进行
- (C) 反应恰好达到平衡
- (D) 不能判断其进行的方向

4. (2 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：

- (A) $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{Pt}$
- (B) $\text{Pt} | \text{Cl}_2 | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$
- (C) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{aq}) || \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$
- (D) $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{AgCl} | \text{Ag}$

5. (2 分) 在含有 $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ 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

6. (2分) 298K 时, 苯蒸气在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 在苯蒸气压力为 40Pa 时, 覆盖率 $\theta=0.05$, 当 $\theta=0.5$ 时, 苯蒸气的平衡压力为:

(A) 400Pa

(B) 760Pa

(C) 1000Pa

(D) 200Pa

7. (2分) 下列过程能适用方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 的是:

(A) $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$

(B) $C(\text{石墨}) \rightleftharpoons C(\text{金刚石})$

(C) $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons 2HgCl(g)$

(D) $N_2(g, T_1, p_1) \rightleftharpoons N_2(g, T_2, p_2)$

8. (2分) 将 0.012 dm^3 浓度为 0.02 mol dm^{-3} 的 KCl 溶液和 100 dm^3 浓度为 $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 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

9. (2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

10. (2分) PCl_5 的分解反应是 $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$, 在 473 K 达到平衡时, $PCl_5(g)$ 有 48.5% 分解, 在 573 K 达到平衡时, 有 97% 分解, 则此反应为:

(A) 放热反应

(B) 吸热反应

(C) 即不放热也不吸热

(D) 这两个温度下的平衡常数相等

二、填空题 (10分)

1. (2分) 一个反应的活化能是 33 kJ mol^{-1} , 当 $T = 300 \text{ K}$ 时, 温度每增加 1K, 反应速率常数增加的百分数约是_____。

2. (2分) 已知 298K 时, $H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$, $K_1^\ominus = 8.5 \times 10^{-41}$,



则反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}), K_3^\theta = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

3. (2分) 对一封闭体系, $W_f = 0$ 时, 下列过程中体系的 ΔU , ΔS , ΔG 何者必为零?

(1) 绝热密闭刚性容器中进行的化学反应过程 $\underline{\hspace{2cm}}$;

(2) 某物质的恒温恒压可逆相变过程 $\underline{\hspace{2cm}}$;

(3) 某物质经一循环恢复原状态 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

4. (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 $\underline{\hspace{2cm}}$, $E^\theta = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

5. (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 $-393.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $-395.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 则金刚石的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ (金刚石, 298 K) 为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

三、计算题 (70分)

1. (10分) 1mol 理想气体在 273 K 等温地从 $10p^\theta$ 膨胀到 p^θ , 如果膨胀是可逆的, 试计算此过程的 Q , W 以及气体的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔA 。

2. (15分) CO_2 在高温时按下式解离: $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
在标准压力及 1000K 时解离度为 2.0×10^{-7} , 1400K 时解离度为 1.27×10^{-4} , 倘若反应在该温度范围内, 反应热效应不随温度而改变, 试计算 1000K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 各为多少?

3. (15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 $217.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试求该反应在 450 °C 条件下完成 75% 所需时间。

4. (15分) 在 90 °C, p^θ 下, 1mol 水蒸发成等温等压下的水蒸气, 求此过程的 ΔS , 并判断此过程是否可能发生。已知 90 °C 时水的饱和蒸气压为 $7.012 \times 10^4 \text{ Pa}$, 90 °C 时的可逆汽化热为 $41.10 \text{ kJ mol}^{-1}$, 100 °C 时可逆汽化热为 $40.67 \text{ kJ mol}^{-1}$, 液态水和气态水的定压摩尔热容分别为 $75.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 和 $33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

5. (15分) 25 °C 时, 电池 $\text{Ag}(\text{s}) - \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{m}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) - \text{Hg}(\text{l})$ 的电动势 $E = 0.0455 \text{ V}$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。写出该电池的

反应, 并求出该温度下的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及可逆放电时的热效应 Q_r 。

四、简答题（50分）

1. (15分) 证明：
$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

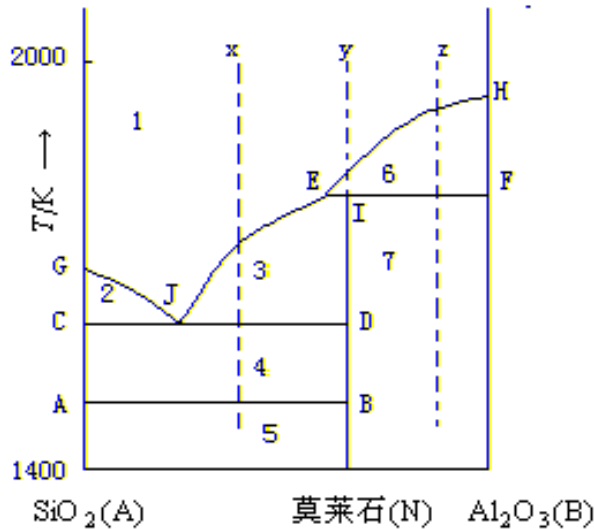
2. (10分) 以等体积的 $0.08 \text{ mol dm}^{-3} \text{KI}$ 和 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液混合制备 AgI 溶胶，试写出该溶胶的胶团结构示意图，并比较电解质 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 对该溶胶聚沉能力的强弱。

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) 喷洒农药时，在药液中加入表面活性剂。 (5分)

(2) 人工降雨 (5分)

4. (15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 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)