

# 山东师范大学

## 硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学 (自带计算器)

- 注意事项: 1. 本试卷共五道大题 (共计 30 个小题), 满分 150 分;  
2. 本卷属试题卷, 答题另有答题卷, 答案一律写在答题卷上, 写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁, 不要在试卷上涂划;  
3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题, 其它均无效。  
4. 考试结束后将本卷装入试题袋内, 不得带走, 否则以违纪论处。
- \*\*\*\*\*

### 一、单项选择题: (每小题 3 分, 共 30 分)

- 1、下列过程中 $\Delta H=0$ 的是  
(A) 可逆相变; (B) 绝热过程;  
(C) 等温过程; (D) 实际气体节流膨胀
- 2、某温度 T 时,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的分解压力为  $1.5 \times 10^6 \text{kPa}$ , 则在该温度由  $\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  生成  $1 \text{mol } \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值为:  
(A)  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ; (B)  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ;  
(C)  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ ; (D) 以上三式都有可能
- 3、范德华气体状态方程为  $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ , 此气体绝热向真空膨胀过程中温度将 (a、b 皆为大于零的常数):  
(A) 上升; (B) 下降; (C) 不能确定; (D) 不变
- 4、电池在恒定温度、压力和可逆情况下放电, 则其与环境间的热交换为:  
(A) 0; (B)  $\Delta H$ ; (C)  $T \Delta S$ ; (D)  $\Delta S$
- 5、对弯曲液面上的蒸气压的描述正确的是  
(A) 大于平面液体的蒸气压; (B) 小于平面液体的蒸气压;  
(C) 大于或小于平面液体的蒸气压; (D) 以上说法都不对。
- 6、一溶液由 A、B 两种挥发性物质构成, 若要通过分馏使 A 和 B 同时分离成纯物质, 而且馏出物中是 B, 则必要条件是:

(A)  $P_B^* > P_A^*$ , 无恒沸物形成; (B)  $P_B^* < P_A^*$ , 无恒沸物形成;

(C)  $P_B^* = P_A^*$ , 无恒沸物形成; (D)  $P_B^* < P_A^*$ , 有恒沸物形成;

7、电池不可逆放电时, 随电流密度的增加,

(A) 阳极电势升高, 阴极电势降低;

(B) 阳极电势降低, 阴极电势升高;

(C) 正极电势升高, 负极电势变低;

(D) 正、负极电势变化无一定规律。

8、玻尔兹曼分布

(A) 是最概然分布, 但不是平衡分布;

(B) 是平衡分布, 但不是最概然分布;

(C) 既是最概然分布, 又是平衡分布;

(D) 既不是最概然分布, 也不是平衡分布;

9、对理想气体基元反应, 按活化络合物理论, 正确的关系是:

(A)  $E_a = E_c + RT$ ; (B)  $E_a = \Delta_r^* H_m + nRT$ ;

(C)  $E_a = E_b + 1/2RT$ ; (D)  $E_a = E_c$ ;

10、恒温下某弱电解质溶液浓度由大变小时, 其摩尔电导率

(A) 减小; (B) 增大; (C) 不变; (D) 不能确定

二、填空题: (每小题 3 分, 共 15 分)

1、公式  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$  的使用条件为: \_\_\_\_\_ ①

2、在一绝热真空容器中液体蒸发为蒸气其熵变  $\Delta S$  ② 0。(填 <、> 或 =)

3、对一种纯物质 B 当其在某温度 TK 及压力 P 下达成气液平衡

时, 则其在两相中的化学势  $\mu_B^l$  与  $\mu_B^g$  ③; 若压力维持恒定而升高温度时, 则这两个相的化学势  $\mu_B^l$  与  $\mu_B^g$  都 ④。

4、298 K 及 P 压力下, 某电池以可逆的方式进行时, 做出 91.84 K J 的电功, 同时电池吸热 213.6 K J, 则该过程中

$\Delta H =$  ⑤ kJ。

5、兰格缪尔吸附等温式只适用于 ⑥ 分子层吸附。

三、判断题: (对者打“√”, 错者打“×”, 每小题 3 分, 共 15 分)

1、当两种组分组成非理想溶液时, 体系的一些热力学函数 (U、H、S、F、G 等) 的改变值是随组分的本性改变的。

2、某反应的活化能为  $E_a$ ，在温度  $T$  时，温度每升高 1K，反应速率常数增加的分数为  $\frac{E_a}{RT^2}$ 。

3、根据反应分子数及反应级数的概念，三级反应的反应分子数必为三。

4、 $P^\ominus$  压力下， $-5^\circ\text{C}$  的过冷水与  $P^\ominus$  压力下， $-5^\circ\text{C}$  的冰比较，其化学势是  $\mu_{\text{水}} > \mu_{\text{冰}}$ 。

5、电导的测定有很多应用，其中之一是可以求离子的平均活活度系数：

#### 四、计算题（每题 15 分，共 75 分）

1、1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  可看作理想气体，从始态 298K, 100kPa，经如下两个等温过程，（1）等温可逆；（2）外压为 600 kPa 的恒外压；分别到达终态压强为 600 kPa，分别求过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G$  和  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

2、反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3(\text{g})$  在  $450^\circ\text{C}$  时的标准平衡常数为  $6.55 \times 10^{-3}$ 。已知  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{NH}_3$  的标准摩尔生成焓为  $-45.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，各组分的恒压摩尔热容如下（单位为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）

$$\text{N}_2: C_{p,m} = 26.98 + 5.91 \times 10^{-3} T$$

$$\text{H}_2: C_{p,m} = 29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T$$

$$\text{NH}_3: C_{p,m} = 25.89 + 32.58 \times 10^{-3} T$$

假定气体服从理想气体状态方程，试计算此反应在  $327^\circ\text{C}$  时的标准平衡常数。

3、在 298K 时，醋酸解离平衡常数为  $K^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$ ，试计算在下列不同情况下醋酸在浓度为  $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时的解离度。（1）设溶液是理想的，活度因子均为 1；（2）用 Debye-Huckel 极限公式计算出  $\gamma_{\pm}$  的值，然后再计算解离度。设未解离的醋酸的活度系数为 1。

4、关于反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{NO}_2$  有下列数据：

T/K	600	645
$k_1/\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$	$6.63 \times 10^5$	$6.52 \times 10^5$
$K_{-1}/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	8.39	40.7

试求：（1）在这两温度下反应的平衡常数  $K_C$ ；

（2）反应的  $\Delta U_m, \Delta H_m$ ；

（3）正向反应和逆向反应的活化能。

5、在三个烧瓶中分别盛  $0.02\text{m}^3$  的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶, 分别加入  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液使其沉淀, 至少需加电解质的数量为

(1)  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaCl}$   $0.02\text{dm}^3$ , (2)  $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.125\text{dm}^3$ ,  $0.0033\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $7.4\times 10^{-3}\text{dm}^3$ , 试计算各电解质的聚沉值和它们的聚沉能力之比, 从而可判断胶粒带什么电荷.

#### 五、证明题 (15 分)

某实际气体遵守状态方程  $PV_m = RT + \alpha P$ , 其中  $\alpha$  为大于零的常数, 证明该气体的  $C_v$  仅是温度的函数而与体积无关。