

青 岛 科 技 大 学

二〇一一年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学

注意事项：1. 本试卷共 8 道大题（共计 32 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、黑钢笔或签字笔答题，其它均无效。

一. 选择与填充题（每题 3 分，共 30 分）

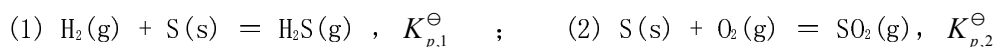
1. 一定 T 、 p 下，某实际气体的 V_m 大于理想气体的 V_m ，则该气体的压缩因子 Z _____。

- A. $=1$ B. >1 C. <1 D. 不确定

2. 理想气体向真空膨胀时_____。

- A. $\Delta U = 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$ B. $\Delta U > 0, \Delta S > 0, \Delta G > 0$
C. $\Delta U < 0, \Delta S < 0, \Delta G < 0$ D. $\Delta U = 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$

3. 已知下列反应的平衡常数：



则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数是_____。

- A. $K_{p,1}^\ominus + K_{p,2}^\ominus$ B. $K_{p,1}^\ominus - K_{p,2}^\ominus$ C. $K_{p,1}^\ominus \cdot K_{p,2}^\ominus$ D. $K_{p,1}^\ominus / K_{p,2}^\ominus$

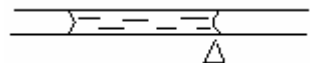
4. HI 的转动特征温度 $\Theta_r = 9.0\text{K}$ ，300K 时 HI 的转动熵为_____。

- A. $37.45\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $31.70\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ C. $29.15\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. 不确定

5. 将溶解了 1 g 葡萄糖和 5 g 蔗糖的 1 kg 水溶液降温至凝固点以下时，首先析出的是_____。

6. 298 K 下，将 NaCl 溶液的浓度由 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.05\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，其电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 的变化为_____。

- A. κ 增大， Λ_m 减小 B. κ 减小， Λ_m 增大
C. κ 和 Λ_m 均增大 D. κ 和 Λ_m 均减小

7. 毛细管内装有少量能润湿管壁的液体, 如图: 。若在 Δ 处加热, 管内液体将向_____方向移动。
8. 某反应速率常数 $k = 36.8 \text{ min}^{-1}$, 则反应物浓度从 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和浓度从 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需的时间的比值为_____。
9. 以下物理量中, 与能量零点选择无关的是_____。
- A. $C_{p,m}$ B. U C. H D. G
10. 对于一个 N 、 U 、 V 确定的系统, 任何一种分布都必须满足_____ 和 _____ 两个条件。

二. (20 分)

苯的摩尔质量为 $78.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在正常沸点 80°C 时摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现有 100 g 液体苯由 80°C 、 101.3 kPa 向真空蒸发为同温同压的气体苯, 计算该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG , 并应用相关原理判断该过程是否可逆。(苯蒸气可视为理想气体)

三. (21 分)

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 易发生分解: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。实验测得 100 kPa 下, 333 K 达到平衡时, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 有 50% 分解, 373 K 达到平衡时, 有 80% 分解。假设 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) \approx 0$, 气体可视为理想气体。

- (1) 试计算 333 K 下 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 分解反应的标准平衡常数;
- (2) 若 $2 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 在 100 kPa 、 333 K 下进行分解反应, 计算反应的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG ;
- (3) 哪些操作可降低 N_2O_4 的分解百分数?
- (4) 333 K 下, 如果体系中 N_2O_4 和 NO_2 的分压均为 50 kPa , 反应将向何方进行? 说明判断依据。

四. (22 分)

电解 LiCl 制备金属锂时, 由于 LiCl 熔点太高 (878 K), 不利于生产。为此, 依据低共熔原理, 用较 LiCl 难电解的 KCl 来降低熔点。常压下, KCl 的熔点为 1048 K , LiCl-KCl 低共熔温度为 629 K , 低共熔点 KCl 质量百分含量 (下同) 为 55% 。实验还测得, 723 K 时含 KCl 43% 和 63% 的溶液分别析出 $\text{LiCl}(\text{s})$ 和 $\text{KCl}(\text{s})$ 。请:

- (1) 根据题给条件简略绘出定压下 LiCl-KCl 二组分系统的相图, 标出各区及低共熔点的相态及自由度;
- (2) 说明进行电解操作时应如何控制电解槽温度? 为什么?
- (3) 某次进行电解操作时发现, 温度高达 783 K , 还有少量固体盐不熔, 期望通过加入少量 $\text{LiCl}(\text{s})$ 使固体消失, 结果事与愿违, 能否判断不熔盐是什么?

(4) 如果将(3)所述系统(未加 LiCl, 槽液 45kg)冷却至 723K, 能析出多少固体? 723K 下, 向槽中加入多少千克何种盐才能使固体恰好消失?

五. (21 分)

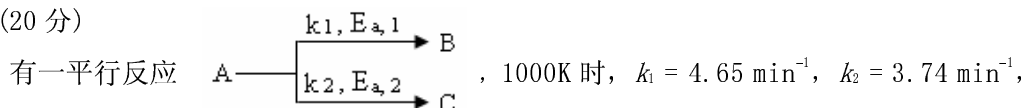
电池: $\text{Cd(s)} \mid \text{CdSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{H}_2(\text{p}^\ominus) \mid \text{Pt(s)}$, 已知 25 °C 时 $E^\ominus [\text{Cd(s)} / \text{CdSO}_4(\text{s})] = -0.40 \text{ V}$, $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液的 $\gamma_{\pm}=0.757$, 请:

- (1) 写出电池的电极反应及电池反应(按转移电子数为 2 写);
- (2) 计算 25°C 时此电池的电动势;
- (3) 实验测得 25°C 下该电池反应的可逆热效应为 $67.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 40°C 下该电池的电动势。
- (4) 40°C 下, 可逆进行 2mol 电池反应所能做的电功是多少?

六. (9 分)

如果水中的空气泡半径均为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mm}$, 计算常压下这种水开始沸腾的温度。已知 100°C 以上水的表面张力为 $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 气化焓为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

七. (20 分)



并已知反应的活化能 $E_{a,1} = 20.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{a,2} = 26.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算:

- (1) 反应物 A 转化 90% 所需时间;
- (2) 反应物 A 的半衰期;
- (3) 产物 B 和 C 的浓度比;
- (4) 总反应的表观活化能;
- (5) 若反应物 A 的初始浓度 $[\text{A}]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 0.1 min 后产物 B 的浓度。

八. (7 分)

有三只烧杯 a、b、c, 均盛有浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液 50 ml。现向三只烧杯中分别加入 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaI 溶液 60 ml、80 ml 和 100 ml, 以制备 AgI 溶胶。请回答:

- (1) 三种不同加入量的烧杯中各有什么现象;
- (2) 写出生产溶胶的胶团结构;
- (3) 溶胶中通直流电, 胶体粒子如何运动。