

青 岛 科 技 大 学

二〇一二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 23 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）

- $\Delta H = Q_p$ 适用于_____系统、_____、_____的过程。
- 0°C 、 101.3 kPa 下, 1 mol 水结成同温、同压下的冰, 此过程的 ΔG _____ 0 , ΔH _____, ΔS _____ (填 >、< 或 =)。
- 已知反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$ 为吸热反应, 要提高 NO 和 CO 转化率, 应采取的措施是_____。
A. 升温、加压; B. 降温、加压; C. 降温、降压; D. 升温、降压
- 下列热力学函数与配分函数的关系式中, 对定域子系统和离域子系统均适用的是:
_____。
A. $S = k \ln(q^N/N!) + NkT(\partial \ln q / \partial T)_{V, N}$;
B. $A = -kT \ln q$,
C. $G = -NkT \times \ln(q^N + NkTV(\partial \ln q / \partial V)_{T, N})$;
D. $U = NkT^2(\partial \ln q / \partial T)_{V, N}$
- 糖可以溶解在水中, 表明固体糖的化学势_____于水溶液中糖的化学势; 稀的糖水溶液的沸点_____于水的沸点; 稀的糖水溶液的凝固点_____水的凝固点 (凝固时析出冰)。
A. 等; B. 高; C. 低; D. 难以判断是否等于或高
- 定温定压下三组分系统的相图通常用三角形坐标法表示, 三个顶点 (A、B、C) 代表 _____, 若系统组成在平行于底边 BC 的直线上变化, 则该系统具有如下 _____ 所述的特点。
A. B 的百分组成不变; B. A 的百分组成不变;
C. C 的百分组成不变; D. B 和 C 的百分组成不变
- 已知 293K 时水-空气的表面张力为 $7.28 \times 10^{-3}\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 298K 和 101.3 kPa 下可逆地增大水的表面积 4 cm^2 , 系统的吉布斯函数的变化为 _____。
A. $2.91 \times 10^{-5}\text{ J}$; B. 0 ; C. $-2.91 \times 10^{-5}\text{ J}$; D. 无法确定

8. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl 溶液的平均浓度 $b_{\pm} =$ _____。
- A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; C. 0.1; D. 0.2
9. 将 $12 \text{ mL } 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液与 $100 \text{ mL } 0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合, 所制得的溶胶电泳时胶粒的移动方向是 _____。
- A. 不移动, B. 向正极, C. 向负极, D. 不能确定
10. 一定温度下进行某反应, 平衡转化率为 25%。加入催化剂后, 反应速率提高到 2 倍, 其平衡转化率 _____。
- A. = 25%; B. = 50%; C. > 25%; D. > 50%。

二. (22 分)

将 25°C 、 1 mol 的理想气体绝热可逆地从 101.3 kPa 压缩至 607.8 kPa , 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。已知该理想气体的 $C_{p,m} = 29.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\theta(298\text{K}) = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

三. (20 分)

已知反应 $\text{AgCl(s)} = \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = 126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\Delta_f G_m^\theta[\text{AgCl(s)}, 298\text{K}] = -109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 请:

(1) 计算 25°C 下上述反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\theta(298\text{K})$ 和标准熵变

$\Delta_r S_m^\theta(298\text{K})$;

(2) 计算 25°C 下 AgCl(s) 分解反应的平衡常数及 AgCl(s) 的分解压;

(3) 判断 25°C 下, 在 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分压为 $1 \times 10^{-40} \text{ kPa}$ 的气氛中, AgCl(s) 能否不分解。

四. (20 分)

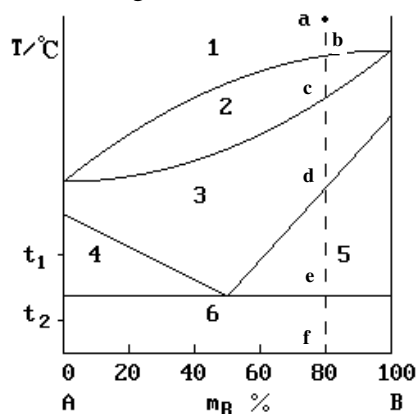
101.3 kPa 下, A、B 二组分系统的温度-组成图如右图所示。

(1) 指出定温下, A 与 B 哪种组分的蒸汽压高;

(2) 指出各区的相态及自由度;

(3) 简述系统 a 降温至 t_2 过程中的相态变化;

(4) 通过计算说明将 1 kg 的 a 点所示系统降温, 最多可分离出多少纯 B 固体? (低共溶混合物的组成为 52%)



五. (24 分)

有电池 $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{KCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$, 请:

(1) 写出电极反应及电池反应;

(2) 计算 298K 时该电池的电动势、电池反应的平衡常数, 并判断反应方向;

(3) 计算 298K 时所写电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $Q_{r,m}$ 。

假设各物质的活度因子均为 1，并已知 $E^{\ominus} = 0.0584 V + 3.41 \times 10^{-4} (T/K - 298) V$ 。

六. (10 分)

20°C 时，一水滴的蒸气压为 2.40 kPa，请估算该水滴的半径及水滴表面的附加压力。已知水的摩尔质量为 $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，同温下水密度为 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、表面张力为 $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，蒸气压为 2.34 kPa。

七. (16 分)

环氧乙烷的分解为一级反应，实验测得反应的活化能为 $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，380 °C 下反应的速率常数为 $2.21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。请通过计算回答：

(1) 380 °C 下环氧乙烷分解反应的半衰期为多少？

(2) 380 °C 下，环氧乙烷分解掉 25% 需多长时间？

(3) 将反应温度提高到 500 °C 下，环氧乙烷分解掉 25% 需多长时间？

八. (8 分)

有一连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ，反应的速率常数 $k_2 \gg k_1$ ，A 的初始浓度为 $[A]_0$ ，试导出在某一时刻 t 产物的浓度 [C] 与 t 的关系式。