

## 山东轻工业学院

### 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

(答案一律写在答题纸上, 答在试题上无效, 试题附在答卷内交回)

考试科目: 物理化学

试题适用专业: 应用化学、化学工艺、高分子化学与物理

A 卷共 4 页

#### 一、填空 (每空 1 分, 共 25 分)

- 1、实际气体等温膨胀后, 其  $\Delta U$  (1) 0; 理想气体等温膨胀后, 其  $\Delta U$  (2) 0。  
(填>、=、<)
- 2、在临界状态下, 范德华气体的压缩因子 (3) 1。(填>、=、<)
- 3、若某反应为吸热反应, 升高温度时, 则反应的平衡常数将 (4)。
- 4、电解质溶液的导电能力与下面三个因素有关 (5), (6) 和 (7)。
- 5、发生毛细管凝结时, 液体在毛细管壁上的接触角 (8)  $90^\circ$ 。(填>、=、<)
- 6、弯曲液面下附加压力的存在是由于 (9) 的作用。
- 7、电解时两种离子同时析出的条件是 (10)。
- 8、两个  $E_a$  不同的反应, 从同一温度升高相同温度, 活化能高的反应, 其  $k$  增加的倍数 (11) (填>、< 或 =) 活化能低的反应。
- 9、反应  $2O_3 \rightarrow 3O_2$  其速率方程为:  $-dc(O_3)/dt = k c(O_3)^2 c(O_2)^{-1}$  或者  $dc(O_2)/dt = k' c(O_3)^2 c(O_2)^{-1}$ , 速率常数  $k$  和  $k'$  的关系为 (12)。
- 10、在一个连串反应  $A \rightarrow B \rightarrow C$  中, 如果需要的是中间产物 B, 那么为了得到产品的最高产率, 应当控制 (13)。
- 11、催化剂能使反应速率增大的原因是 (14)。
- 12、 $NH_3$  分子的平动自由度为 (15), 转动自由度为 (16), 振动自由度为 (17)。
- 13、强电解质 MX、MY 和 HY 的极限摩尔电导率分别为  $\Lambda_{m,1}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,2}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,3}^\infty$ , 则 HX 的极限摩尔电导率为 (18)。
- 14、设有一假想的无结构理想气体, 只有两个能级, 即非简并的基态能级 (定为能量的零点) 和能量为  $\varepsilon_1$ 、简并度为 2 的激发态, 则该气体的分子配分函数  $q$  为 (19) (具体写出式子)。若  $\varepsilon_1 = 0.2kT$ , 则激发态能级与基态能级的分子数之比  $n_1/n_0 =$  (20)。
- 15、判断正误, 正确的填“对”, 错误的填“错”。
  - (1) 反应级数为分数的反应一定不是基元反应。 (21)
  - (2) 在统计热力学中, 所谓波尔兹曼分布就是平衡分布。 (22)
  - (3) 在光化学反应中, 吸收的光子数一定等于发生反应的分子(粒子)数。 (23)

- (4) 朗格缪尔吸附等温式既适用于单分子层吸附又适用于双分子层吸附。 (24)  
(5) 任何可溶性的强电解质溶液都可以作为盐桥使用。 (25)

## 二、单项选择题（每小题 2 分，共 30 分）

- 1、 $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  以 2:1 的比例在绝热钢瓶中反应生成水，该过程中：  
A.  $\Delta H=0$  ;      B.  $\Delta T=0$  ;      C.  $\Delta p=0$  ;      D.  $\Delta U=0$
- 2、任何可逆循环的熵变：  
A. 一定是正值；    B. 一定是负值；    C. 一定是零；    D. 一定是温度的函数
- 3、实际气体节流膨胀后：  
A.  $Q<0, \Delta H=0, \Delta p<0$       B.  $Q=0, \Delta H=0, \Delta T<0$   
C.  $Q=0, \Delta H<0, \Delta p<0$       D.  $Q=0, \Delta H=0, \Delta p<0$
- 4、在 273K、 $p^\ominus$  下，水的化学位  $\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$  和水蒸气化学位  $\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$  关系为：  
A.  $\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$       B.  $\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) > \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$   
C.  $\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) < \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$       D. 无法确定
- 5、处于平衡的某理想气体反应，恒  $T$  下改变压力后平衡发生移动并建立新的平衡，问压力改变后反应的平衡常数：  
A. 变大      B. 变小      C. 不变      D. 不能确定
- 6、固体氧化物的分解压（该分解反应为吸热反应），当温度升高时：  
A. 分解压增大；    B. 分解压降低；    C. 分解压恒定；    D. A、B、C 皆可能
- 7、下列叙述错误的是：  
A. 三相点的温度和压力仅由系统决定，不能任意改变  
B. 水的冰点温度是 273.15K，压力是 101325 Pa  
C. 水的三相点的温度是 273.15 K，压力是 610.62 Pa  
D. 水的三相点  $F=0$ ，而冰点  $F=1$
- 8、在 25°C 的无限稀释的水溶液中，离子摩尔电导率最大的是：  
A.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$       B.  $\text{Br}^-$       C.  $\text{Cl}^-$       D.  $\text{OH}^-$
- 9、液体在毛细管中上升高度与下列哪一因素无关：  
A. 大气压      B. 温度      C. 液体密度      D. 毛细管内径
- 10、若某原电池电池反应的  $\Delta_r H_m$  不随温度而变，则该电池的电动势温度系数  $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$   
A. 随温度升高而增大；    B. 不随温度而变，为定值；  
C. 为零；    D. 随温度升高而减小。
- 11、一个光化反应的量子效率：  
A. 一定大于 1；      B. 一定等于 1；  
C. 一定小于 1；      D. 大于 1, 小于 1, 等于 1 都有可能。
- 12、二级反应  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$  其半衰期为：  
A. 与 A 的起始浓度无关      B. 与 A 的起始浓度成正比  
C. 与 A 的起始浓度成反比      D. 与 A 的起始浓度平方成反比

- 13、已知某反应的级数为一级，则可确定该反应一定是：  
A. 简单级数反应； B. 单分子反应； C. 复杂反应； D. 上述都有可能。
- 14、下列各系统中属于独立粒子系统的是：  
A. 绝对零度的晶体； B. 理想液体混合物； C. 纯气体； D. 理想气体混合物
- 15、容器中只有油与水，虽用力振荡，但静止后仍然分层，这种现象的本质原因是：  
A. 油与水密度不同 B. 两者完全互不相溶  
C. 为了减小表面能 D. 以上原因都正确

### 三、简答题（每小题 5 分，共 25 分）

- 1、真正的理想气体是不存在的，物理化学中却引入此概念。谈谈你对它的理解并解释其引入的意义。
- 2、何谓聚沉值？溶胶的聚沉现象主要受哪些因素的影响？
- 3、简要说明下列各概念：  
(1) 丁达尔效应； (2) 以KI为稳定剂的AgI的胶团结构(示出胶核、胶粒、胶团)
- 4、用学到的物理化学知识解释下面现象的基本原理：  
(1) 人工降雨； (2) 工业中常用喷雾干燥法处理物料。
- 5、请将以下理论、公式或方程与它们研究的相关内容联系起来(用相同的编号表示)

(1) DLVO理论	( )微小液滴蒸气压
(2) Arrhenius方程	( )溶液表面的吸附
(3) Gibbs吸附等温式	( )反应速率常数与温度的关系
(4) Debye-Hückel极限公式	( )强电解质的活度系数计算
(5) Kelvin公式	( )胶体的稳定与聚沉

### 四、计算题（每题 10 分，共 70 分）

- 1、1mol 双原子理想气体，分别经下列过程，由 298K、 $2p^\ominus$  变到  $p^\ominus$ ，请分别计算  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。  
(1) 对抗恒外压 ( $p_{\text{外}} = p^\ominus$ ) 绝热膨胀；  
(2) 绝热自由膨胀。
- 2、A 与 B 形成理想溶液，在 320K 溶液 I 中含 3molA 和 1molB，总蒸气压为  $5.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，再加入 2molB 形成溶液 II，总蒸气压为  $6.13 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，试求：  
(1) 纯液体的蒸气压  $p_A^*$  与  $p_B^*$ ；  
(2) 理想溶液 I 的平衡气相组成。
- 3、已知 100℃ 时，光气分解反应： $\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  的  
 $\Delta_r S_m^\ominus = 125.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $K^\ominus = 8.1 \times 10^{-9}$ ，试求：

- (1) 100℃，总压为 200 kPa 时  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的解离度；

(2)  $100^{\circ}\text{C}$ ，上述分解反应的  $\Delta_r H_m^{\theta}$ ；

(3) 总压为  $200\text{ kPa}$  时，若使  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的解离度达  $0.1\%$  的温度为多少？

(设  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ )

4、电池  $\text{Ag} | \text{AgAc}(\text{s}) | \text{Cu}(\text{Ac})_2(a = 0.1) | \text{Cu}$  的电动势  $E_{298} = -0.372\text{V}$ ， $E_{308} = -0.374\text{V}$ ， $298\text{K}$  时  $E^{\theta}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$ ， $E^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.345\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应及电池反应；

(2) 计算电池反应在  $298\text{K}$  时的  $\Delta G_m$ 、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta S_m$ ；

(3) 如果要计算醋酸银的溶度积，该如何设计电池。

5、在  $298.15\text{K}$  和  $100\text{kPa}$  压力下， $1\text{mol O}_2(\text{g})$  放在体积为  $V$  的容器中，试计算：

(1) 氧分子的平动配分函数  $q_t$ ；

(2) 氧分子的转动配分函数  $q_r$  (已知转动惯量  $I$  为  $1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ )；

(3) 氧分子的振动配分函数  $q_v^0$  (已知其振动频率为  $4.648 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ )。

(4) 忽略振动和电子的影响，估算氧分子的恒容摩尔热容。

(已知普朗克常数  $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ，玻耳兹曼常数  $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。)

6、已知反应  $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$  在  $300\text{K}$  时的平衡常数  $K^{\theta} = 2$ ，速率常数  $k_1 = 0.2 \text{ min}^{-1}$ ，反应热  $\Delta H_m = -41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当温度升高  $10^{\circ}\text{C}$  时， $k_1$  增大了一倍。试求

(1) 正反应及逆反应的活化能；

(2) 由  $\text{A} + \text{B}$  开始反应，当  $\text{A}$  的平衡转化率为  $80\%$  时的温度。

7、某  $\text{A}-\text{B}$  二元凝聚系统，相图如下：

(1) 标出各相区存在的相态；

(2) 画出组成为  $a$  的熔液的步冷曲线；

(3) 用相律分析  $O$  点的自由度。

