

山东轻工业学院

2008 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

A 卷共 4 页

一、填空 (每空 1 分, 共 20 分)

- 1、实验证明, 每种液体都存在一个特殊的温度, 在该温度以上, 无论加多大压力, 都不可能使气体液化。这个温度称为 (1) 。
- 2、写出焦耳-汤姆逊系数的表达式 $\mu_{J-T} =$ (2), 对于理想气体其值 (3) 零。
(“>” “<” 或 “=”)
- 3、理想气体的恒温压缩过程, ΔA (4) ΔG 。(“>” “<” 或 “=”)
- 4、写出化学势的两个定义式: $\mu_B =$ (5) = (6)。
- 5、一密闭抽空容器中有 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解反应: $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 则此系统的组分数 = (7), 相数 = (8), 自由度 = (9)。
- 6、从微观角度而言, 熵具有统计意义, 它是体系 (10) 的一种度量。熵值小的状态对应于 (11) 的状态。在隔离体系中, 自 (12) 的状态向 (13) 的状态变化, 是自发变化的方向, 这就是热力学第二定律的本质。
- 7、某粒子系统 A 态能级的能量为 $\epsilon_A = kT$, 简并度为 20, B 态能级的能量为 $\epsilon_B = 2kT$, 简并度为 5, 则处于 A 态的粒子数是处于 B 态的 (14) 倍。
- 8、有溶液 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{KCl}$ 、 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{KOH}$ 、 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{HCl}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{KCl}$, 其中摩尔电导率最大的是 (15), 最小的是 (16)。
- 9、将玻璃毛细管插入水中, 在毛细管中的液面呈凹形, 液面的曲率半径越小, 凹形液面下液体的饱和蒸气压越 (17)。
- 10、若反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 用各物质的浓度表示的速率分别为 $\nu_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 、 ν_{NO_2} 和 ν_{O_2} , 则它们之间的关系为: (18); 若实验确定的动力学方程为 $\nu = -dc/dt = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}$, 则此反应为 (19) 级反应, 其反应物消耗 99.9% 所需时间是消耗 50% 所需时间的 (20) 倍。

二、单项选择题（每小题 2 分，共 20 分）

- 在恒温恒压不做非体积功下，哪个过程肯定自发？
A $\Delta H > 0$, 且 $\Delta S > 0$ B $\Delta H > 0$, 且 $\Delta S < 0$
C $\Delta H < 0$, 且 $\Delta S > 0$ D $\Delta H < 0$, 且 $\Delta S < 0$
- 封闭系统经任一循环过程，则
A $Q = 0$ B $W = 0$ C $Q + W = 0$ D 以上均不对
- 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
- 理想气体反应 $2\text{A}(\text{g}) = \text{A}_2(\text{g})$ 达到平衡时，加入一定量惰性气体后平衡不移动的条件是：
A 恒温恒压 B 恒温恒容 C 任意 D 绝热恒压
- 哪个物质的 A_m^∞ 不可以用 A_m 对 \sqrt{c} 作图外推到 $c = 0$ 而得到？
A NaNO_3 B KOH C HCl D CH_3COOH
- 对于反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ，如果反应物的浓度减少一半，其半衰期也缩短一半，则该反应的反应级数为
A 零级 B 一级 C 二级 D 不能确定
- 催化剂的作用是
A 改变反应途径 B 改变反应热
C 改变平衡状态 D 改变反应的始、末态
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 对 AgI 水溶胶的聚沉值分别为 $0.067 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $2.60 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $140 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则该 AgI 溶胶是
A 正电溶胶 B 胶粒呈电中性 C 负电溶胶 D 无法确定
- 与分子运动空间有关的分子运动的配分函数是：
A 振动配分函数 B 转动配分函数
C 平动配分函数 D 前三者皆与分子运动的空间无关
- 定温定压下的润湿过程是
A 表面吉布斯自由能降低的过程 B 表面吉布斯自由能增加的过程
C 表面吉布斯自由能不变的过程 D 表面积缩小的过程

三、简答题（共 30 分）

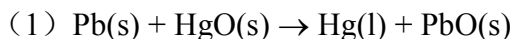
1、以 KI 和 AgNO_3 为原料制备 AgI 溶胶，若 AgNO_3 过量，则制得的 AgI 溶胶胶团结构是什么？

相同浓度的 MgSO_4 及 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 两种溶液，哪一种更容易使上述溶胶聚沉？（5 分）

2、何谓稳态近似，它适用于什么样的反应条件？（5 分）

3、简述化学吸附与物理吸附主要有哪些区别。（6 分）

4、将下列反应设计成电池：（6 分）



5、图 1 为水的相图。请说明：（8 分）

(1) 三相点的温度比冰点温度略高的原因。

(2) 过冷水出现的原因。

(3) 冰水平衡线斜率为负值的原因。

(4) 系统从 f 点经 p 点到达 q 点，自由度的变化如何。

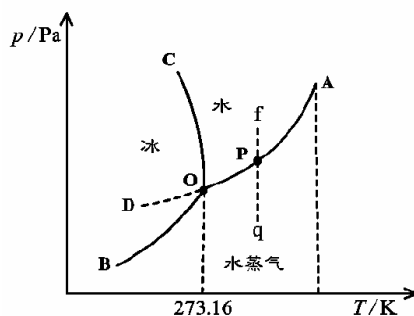


图1 水的相图

四、计算题（每题 10 分，共 80 分）

1、2mol 理想气体从 298K、506.5kPa 经 $pV=\text{常数}$ 的可逆过程，压力降为 101.3kPa，求此过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

2、在 333.15K 时，水(A)和有机物(B)形成两个液层。A 层中含有有机物的质量分数 $w_B=0.17$ 。B 层中含水的质量分数 $w_A=0.045$ 。视两层均为理想溶液。求此混合体系中的气相总压及气相组成。已知 333.15K 时，纯 A 的饱和蒸气压为 19.97 kPa，纯 B 的饱和蒸气压为 40.00 kPa，有机物的摩尔质量 $M_B=80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $M_A=18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3、在高温下水蒸气通过灼热的煤层，按下式生成水煤气： $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ，若在 1000K 及 1200K 时， K^\ominus 分别为 2.505 及 38.08，试计算：

(1) 此温度范围内的平均摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ ；

(2) 1100K 时反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

4、有原电池如下： $\text{Pb}(\text{s})|\text{PbI}_2(\text{s})|\text{HI}(\text{b}=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{AgI}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$

已知：25°C 下 $E^\ominus\{\text{I}^-|\text{AgI}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})\} = -0.125\text{V}$ ， $E^\ominus\{\text{I}^-|\text{PbI}_2(\text{s})|\text{Pb}(\text{s})\} = -0.3657\text{V}$

(1) 写出上述电池 $z = 2$ 时的电池反应;

(2) 若 25°C 时电动势温度系数 $(\partial E/\partial T)_p = -1.38 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$, 问电池可逆放电时电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, $Q_{r,m}$ (假定 $z = 2$)。

5、气相反应 $A(g) \rightarrow Y(g) + Z(g)$ 的半衰期与 A 的初始浓度无关。在 500K 时将 0.0122molA 放入抽真空的密闭容器中, 测得起始压力为 66.73kPa , 反应经 1000s 后测得容器内压力为 120.0kPa 。在 1000K 时测得该反应的半衰期为 0.43s 。

(1) 判断反应级数;

(2) 分别计算 500K 和 1000K 时的速率常数;

(3) 反应的活化能。

6、A 和 B 两种物质的混合物在 101325Pa 下沸点-组成图如图2, 若将 1molA 和 4molB 混合, 在 101325Pa 下先后加热到 $t_1 = 200^\circ\text{C}$, $t_2 = 400^\circ\text{C}$, $t_3 = 600^\circ\text{C}$, 根据沸点-组成图回答下列问题:

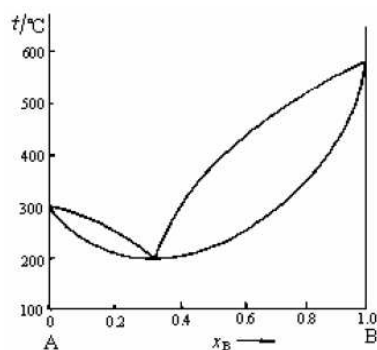


图2

(1) 上述3个温度中, 什么温度下平衡系统是两相平衡? 哪两相平衡?

(2) 将该溶液完全精馏可得到什么物质?

(3) 画出上述混合物从 800°C 逐渐降温时的步冷曲线示意图。

7、 $\text{CHCl}_3(g)$ 在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式, 在 298K 时当 $\text{CHCl}_3(g)$ 的压力为 5.2kPa 及 13.5kPa 时, 平衡吸附量分别为 $0.0692 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $0.0826 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (已换算成标准状态), 求:

(1) CHCl_3 在活性炭上的吸附系数 b ;

(2) 活性炭上的饱和吸附量 V_m^a 。

(3) 若 CHCl_3 分子的截面积 $A_0 = 30 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 求活性炭的比表面积。

8、已知 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

(1) 298.15 K , 将 N_2 置于 $V = 10^{-6} \text{ m}^3$ 立方容器中, 试求 N_2 分子的平动配分函数 q_t 及各平动自由度的配分函数 f_{t_i} 。

(2) 已知 N_2 分子的转动惯量 $I = 1.394 \times 10^{-46} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$, 试求 N_2 的转动特征温度 Θ_r 及 298.15K 时 N_2 分子的转动配分函数 q_r 及摩尔转动熵。