

# 聊城大学

## 2008 年硕士研究生入学考试初试试题

学科专业名称: 材料物理与化学

考试科目名称: 物理化学 (A) 卷

注意事项: 1、本试题共 4 道大题 (共 42 个小题), 满分 150 分。

2、本卷为试题, 答题另有答题纸。答案一律写在答题纸上, 写在该试题纸上或草稿纸上无效。要注意试卷清洁, 不要在试卷上涂划。

3、答题必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔书写, 其它均无效。

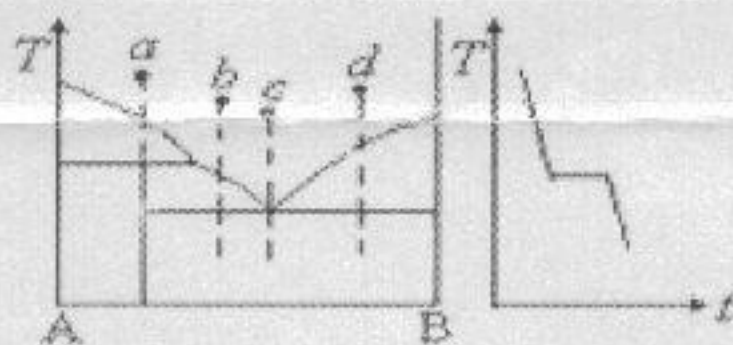
4、特殊要求携带的用具请注明, 没有特殊要求填“无”。

可携带无编程与存储功能计算器

### 一、选择题 (40 分, 每题 2 分)

1. 某体系经历一个任意循环过程后, 下述答案错误的是: ( )  
(A)  $Q=0$ ; (B)  $\Delta U=0$ ; (C)  $\Delta H=0$ ; (D)  $\Delta C_p=0$
2. 由 A 及 B 二种液体组成理想溶液, A、B 的饱和蒸气压分别为  $p_A^*$ 、 $p_B^*$ ,  $x$  为液相组成,  $y$  为气相组成, 若  $p_A^* > p_B^*$  (\*表示纯态), 则: ( )  
(A)  $x_A > x_B$ ; (B)  $x_A > y_A$ ; (C) 无法确定; (D)  $x_A < y_A$
3. 一个已充电的蓄电池以 1.8 V 输出电压放完电后, 又以 2.2 V 电压充电使其回复原状, 则过程的热力学量变化为: ( )  
(A)  $Q < 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$ ; (B)  $Q < 0$ ,  $W < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G < 0$ ;  
(C)  $Q > 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta G = 0$ ; (D)  $Q < 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta G = 0$ 。
4. 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应的半衰期与反应物初始浓度: ( )  
(A) 成正比 (B) 成反比 (C) 平方成反比 (D) 无关
5. 在光化反应中, 光所起的主要作用是: ( )  
(A) 催化作用 (B) 增加体系的吉氏自由能  
(C) 活化反应物分子 (D) 增加传递能量的速度
6. 在 298.2 K、101325 Pa 压力下, 二瓶体积均为  $1 \text{ dm}^3$  的萘溶于苯的溶液, 第一瓶中含萘 1 mol; 第二瓶中含萘 0.5 mol。若以  $\mu_1$  及  $\mu_2$  分别表示二瓶萘的化学势, 则: ( )  
(A)  $\mu_1 > \mu_2$ ; (B)  $\mu_1 < \mu_2$ ; (C)  $\mu_1 = \mu_2$ ; (D) 不能确定

7. 已知 298 K,  $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  的极限摩尔电导率  $\lambda_\infty$  分别为  $a$ 、 $b$ 、 $c$  (单位为  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 那么  $\Lambda_\infty(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  是: ( )
- (A)  $c+a-b$ ; (B)  $2a-b+2c$ ; (C)  $2c-2a+b$ ; (D)  $2a-b+c$ 。
8. 电解金属盐的水溶液时, 在阴极上: ( )
- (A) 还原电势愈大的粒子愈容易析出;  
(B) 还原电势与其超电势之代数和愈大的粒子愈容易析出;  
(C) 还原电势愈小的粒子愈容易析出;  
(D) 还原电势与其超电势之和愈小的粒子愈容易析出。
9. 某反应在指定温度下, 速率常数  $k$  为  $4.62\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 反应物初始浓度为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 该反应的半衰期应是: ( )
- (A) 150 min (B) 15 min (C) 30 min (D) 条件不够, 不能求算
10. 1 mol A 与  $n$  mol B 组成的溶液, 体积为  $0.65 \text{ dm}^3$ , 当  $x_B = 0.8$  时, A 的偏摩尔体积  $V_A = 0.090 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 那么 B 的偏摩尔体积  $V_B$  为:
- (A)  $0.140 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (B)  $0.072 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
(C)  $0.028 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (D)  $0.010 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
11. 如图, 右边的步冷曲线对应左图中哪个物系点的冷却过程 ( )
- (A)  $a$  点物系; (B)  $b$  点物系; (C)  $c$  点物系; (D)  $d$  点物系



12. 在抽空密闭容器中加热  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , 有一部分分解成  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$ , 当体系在 320 K 建立平衡时, 其独立组分数  $C$  和条件自由度  $f$  为 ( )
- (A)  $C = 1, f = 0$  (B)  $C = 1, f = 1$   
(C)  $C = 2, f = 0$  (D)  $C = 2, f = 0$
13. 对于单组分物系的汽液平衡研究, 若  $\ln p$  与  $1/T$  成直线关系, 则  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  为: ( )
- (A)  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 0$ ; (B)  $\Delta_{\text{vap}}H_m = \text{常数}$ ; (C)  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 0$ ; (D)  $\Delta_{\text{vap}}H_m = f(T)$
14. 多孔硅胶具有强烈的吸水性能, 则吸附水过程中硅胶的表面自由能将: ( )
- (A) 变高 (B) 变低 (C) 不变 (D) 不能比较
15. 欲通过设计原电池的方法测定难溶盐  $\text{AgCl}(\text{s})$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ , 应选择下列电池: ( )
- (A)  $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{KCl}(\text{b})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$ ;  
(B)  $\text{Ag}(\text{s})|\text{Ag}^+\{a(\text{Ag}^+)\}||\text{Cl}^-\{a(\text{Cl}^-)\}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$ ;  
(C)  $\text{Ag}(\text{s})|\text{Ag}^+\{a(\text{Ag}^+)\}||\text{Cl}^-\{a(\text{Cl}^-)\}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$ ;  
(D)  $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Cl}^-\{a(\text{Cl}^-)\}||\text{Ag}^+\{a(\text{Ag}^+)\}|\text{AgCl}(\text{s})$



16. 水溶液表面产生“正吸附”时,是由于: ( )
- (A) 溶液表面张力 > 纯水的表面张力;  
 (B) 溶液表面张力 = 纯水的表面张力;  
 (C) 溶质在表面层浓度 < 在溶液本体浓度;  
 (D) 溶质在表面层浓度 > 在溶液本体浓度。
17. 将氧气分装在同一气缸的两个气室内,其中左气室内氧气状态为  $p_1 = 101.3 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 2 \text{ dm}^3$ ,  $T_1 = 273.2 \text{ K}$ ; 右气室内状态为  $p_2 = 101.3 \text{ kPa}$ ,  $V_2 = 1 \text{ dm}^3$ ,  $T_2 = 273.2 \text{ K}$ ; 现将气室中间的隔板抽掉,使两部分气体充分混合。此过程中氧气的熵变为: ( )
- (A)  $\Delta S > 0$  (B)  $\Delta S < 0$   
 (C)  $\Delta S = 0$  (D) 都不一定
18. 溶胶和大分子溶液相比,以下各性质相同的是: ( )。
- (A) 粒子大小; (B) 相数; (C) 丁铎尔效应; (D) 热力学稳定性。
19. 某复杂反应的速率常数( $k$ )与各基元反应速率常数的关系为  $k = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$ , 则该复杂反应的表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能间的关系为: ( )
- (A)  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_4$ ; (B)  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$   
 (C)  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - 2E_4)$ ; (D)  $E_a = E_2 + E_1 - E_4$
20. 对于  $\text{BaCl}_2$  溶液的平均活度、平均浓度和平均活度系数等数学表达式,以下等式成立的是: ( )
- (A)  $a = a_+ \cdot a_-$ ; (B)  $\gamma_{\pm} = \gamma_+ \cdot \gamma_-^2$ ;  
 (C)  $m = m_+ \cdot m_-$ ; (D)  $m_{\pm}^3 = m_+ \cdot m_-^2$

## 二、填空题 (20 分, 每题 2 分)

- 从吸附力的角度看,物理吸附的吸附质和吸附剂间为 ( ) 力,而化学吸附的吸附质和吸附剂间为 ( ) 力。
- $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  和  $\text{AlCl}_3$  三种电解质对某溶胶的聚沉值 ( $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 分别为 295、25 和 0.5, 根据以上数据判断三种电解质起聚沉作用的离子为 ( ) 离子,该溶胶系统的胶粒是带 ( ) 电荷的。
- 298.15 K 下,1 g 蔗糖溶液溶于  $1 \text{ dm}^3$  水中。此蔗糖溶液的浓度为 ( )  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 渗透压为 ( ) kPa。已知  $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 在一定的温度下,将一定体积的水,由一个大水球 (半径为  $R$ ) 分散成许多小水滴 (半径为  $r$ ) 时,此过程的表面吉布斯自由能将会 ( ), 而饱和蒸气压将会 ( )。
- 已知气相反应  $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度  $T(\text{K})$  的关系为:  $\Delta_r G_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -21600 + 52.95T$ , 若要求  $K^\ominus > 1$ , 则此反应的温度应该控制在 ( ) K 以 ( )。

6. 如果 A、B 两种物质在固-液平衡系统中能形成以下三种化合物： $A_2B$ （稳定）、 $AB$ （不稳定）和  $AB_2$ （稳定），则该相图中有（ ）个最低共熔点和（ ）条三相平衡线。
7. 固态和液态  $UF_4$  的蒸气压（单位为 Pa）以  $p(s)$  和  $p(l)$  表示，并且分别按照下式服从克拉贝龙方程：
- $$\ln p(s) = 41.67 - \frac{10017.5}{T} \quad \text{和} \quad \ln p(l) = 29.43 - \frac{5899.5}{T}$$
- 式中  $T(K)$  为开尔文温度。则固、气和液三相共存时的温度是（ ）K，压力是（ ）Pa。
8. 若原电池  $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(a)|Cl_2(g, p)|Pt(s)$  的电池反应写成以下两种反应式：
- $$Ag(s) + 1/2Cl_2(g) \rightarrow AgCl(s) \quad (1), \quad 2Ag(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2AgCl(s) \quad (2)$$
- 反应(1)和(2)的摩尔吉布斯自由能变化和电池的电动势分别为： $\Delta_r G_m(1)$ ,  $E(1)$  和  $\Delta_r G_m(2)$ ,  $E(2)$ ，则  $\Delta_r G_m(1)$ （ ） $\Delta_r G_m(2)$ ,  $E(1)$ （ ） $E(2)$ 。
9. 若两个相同的液体发生单位面积的内聚作用，则此过程的表面自由能变化值  $\Delta G^\sigma =$ （ ） $\gamma_{L-L}$ ，内聚功  $W_c =$ （ ）。
10. 反应  $2A \rightarrow 3B$  的速率方程可以表示为： $-dc_A/dt = k_A c_A^2 c_B^{-1}$  或  $dc_B/dt = k_B c_A^2 c_B^{-1}$ ，则两者的速率常数之比，即  $k_A/k_B =$ （ ），此反应为（ ）级反应。

### 三、简答或论证题(30 分, 每题 5 分)

1. 试写出组分 B 在理想混合物与非理想混合物中时的化学势公式，并比较它们的相同和不同之处？
2. 对于只做体积功的封闭体系，请根据热力学第一定律和焓的定义导出  $\Delta H = Q_p$ 。
3. 请按照反应： $Ag(s) + 1/2Br_2(g) \rightarrow AgBr(s)$ ，设计一个原电池，并写出电池结构式和正、负极反应。
4. 证明：对于理想气体的封闭体系有：
 
$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -nR$$
5. 什么是溶胶的聚结稳定性？为什么说溶胶在热力学上是不稳定体系，而在动力学上却是稳定体系？
6. 有机液体与水形成 W/O 型还是 O/W 型乳状液与什么有关？一般在什么情况下生成 W/O 型乳状液？在什么情况下又可生成 O/W 型乳状液？

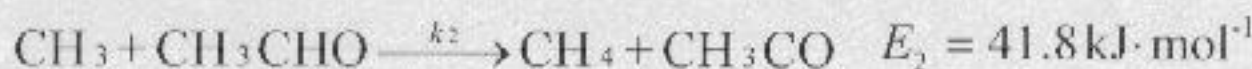
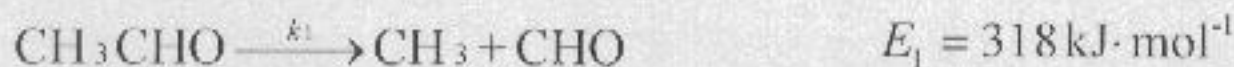
### 四、计算题(60 分, 每题 10 分)



1. 在 298 K 和一定  $p$  下, 若使 1 mol 铅与醋酸铜溶液在可逆情况下作用,  $\text{Pb} + \text{Cu}(\text{Ac})_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Ac})_2 + \text{Cu}$ , 若组成可逆电池可以对外做电功 91838.8 J, 同时吸热 213635.0 J, 假设放电过程中的系统体积  $V$  也不变, 试计算此过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta F$ 、 $\Delta G$ 。
2. Cr 及 Fe 的标准电极电势分别为  $\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^\ominus = -0.56 \text{ V}$  和  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.44 \text{ V}$

- (1) 在 298 K 时, 假设无超电势, 为使  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  同时析出, 两离子的浓度应为多少?
- (2) 如果电解  $\text{Cr}^{2+}$  浓度为  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的混合液, 假设 Cr 的超电势忽略不计, 为使 Cr 和 Fe 同时析出, 求 Fe 的超电势?

3. 乙醛的热分解, 实验测得其活化能为  $200.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 有人提出反应机理为:



- (1) 试利用稳态近似法推导出以甲烷的生成速率表示的该反应的速率方程为:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$$

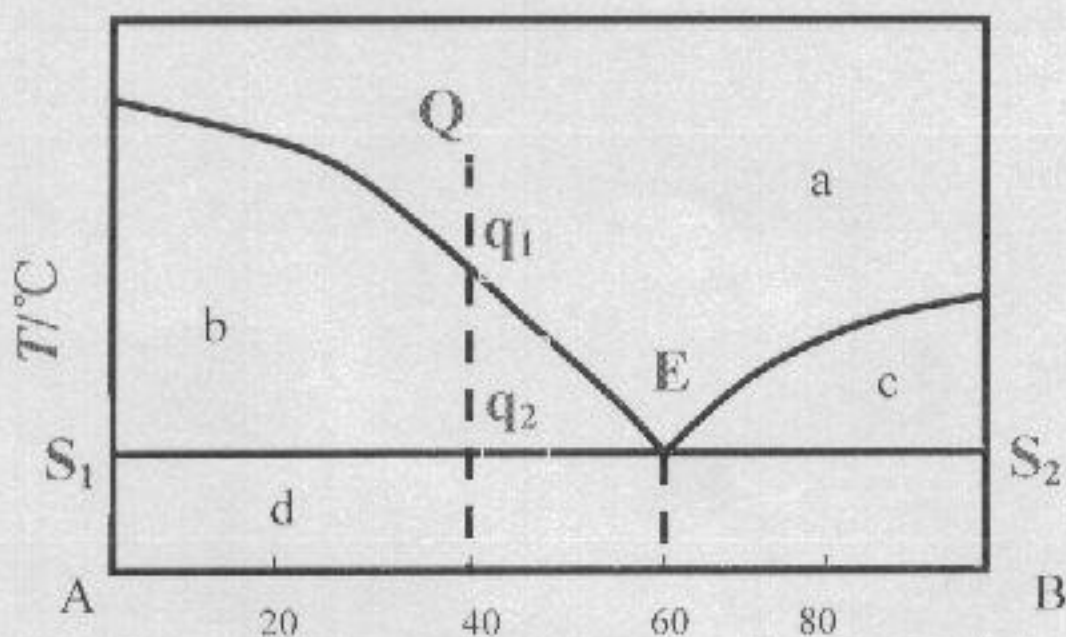
- (2) 利用所给出的基元反应的活化能求该反应的表现活化能。

4. 291 K 时, 各种饱和脂肪酸水溶液的表面张力为  $\gamma$ ,  $\gamma = \gamma_0 \left( 1 - b \lg \left( \frac{c}{a} + 1 \right) \right)$   
 式中  $\gamma_0 = 72.86 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $b = 0.411$ ,  $a$  为与酸本性有关的常数,  $c$  为浓度, 试求:

1. 各种饱和脂肪酸水溶液的吉布斯吸附等温式?
2. 表面紧密排列时每个酸分子所占的面积?

5. 如图所示, 在 101.325 kPa 下, A 与 B 两组分液态完全互溶, 固态完全不互溶, 其低共熔混合物中含 B 60%。

- (1) 请指出 a、b、c 和 d 每个相区及  $S_1ES_2$  线由哪些相组成。(2) 今有 180 g 含 B 40% (皆为质量分数) 的液体混合物 (物系点在 Q 点), 冷却时, 最多可得到多少克纯 A(s)?



6. 已知 298.15 K 及 100 kPa 下，石墨转变为金刚石的燃烧热、标准熵和密度如下表所示：

热力学性质\物质	金刚石	石墨
$\Delta_c H_m^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-395.3	-393.4
$S_m^\ominus /(\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})$	2.439	5.694
$\rho /(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	3.513	2.260

- (1) 试计算在 298.15 K 时，由石墨转化为金刚石的标准摩尔生成吉布斯自由能的变化  $\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ？
- (2) 假设石墨和金刚石各自的密度  $\rho$  不随压力变化。试计算在等温下压力需增加到多少才能使石墨转变为金刚石？