

聊城大学 2010 年硕士研究生入学考试初试试题

考试科目	[826]物理化学	A 卷
适用专业	材料物理与化学	

注意事项: 1、本试题共 6 道大题 (共 57 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。
 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” 带计算器

一、单项选择题 (共 20 题, 每小题 2 分, 共 40 分)

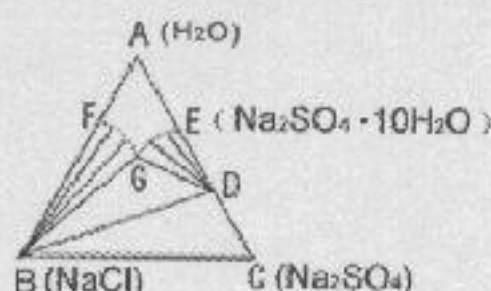
- 某理想气体进行绝热自由膨胀, 其热力学能和焓的变化为: ()
 (A) $\Delta U=0, \Delta H=0$ (B) $\Delta U>0, \Delta H>0$
 (C) $\Delta U=0, \Delta H\neq 0$ (D) $\Delta U<0, \Delta H<0$
- 标准压力下, $C(\text{石墨})+O_2(g)=CO_2(g)$ 的反应热为 $\Delta_r H_m^\theta$, 下列说法中错误的是: ()
 (A) $\Delta_r H_m^\theta$ 就是 $CO_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\theta$ (B) $\Delta_r H_m^\theta$ 是 $C(\text{石墨})$ 的 $\Delta_c H_m^\theta$
 (C) $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r U_m^\theta$ (D) $\Delta_r H_m^\theta > \Delta_r U_m^\theta$
- 下列各式中对于理想气体, 何式不为零: ()
 (A) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ (C) $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T$ (D) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$
- 27°C、100kPa 时, 某氧化还原反应在一般容器中进行, 放热 60000J; 在同样条件下, 若通过可逆电池完成上述反应, 则吸热 6000J。若反应在可逆电池中进行, $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}}$ 应等于何值: ()
 (A) $220 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (B) $180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (C) $-180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (D) $0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- 下列四个关系式中哪一个不是麦克斯韦关系式? ()
 (A) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ (B) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
 (C) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (D) $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- 下列各式哪个表示了偏摩尔量: ()
 (A) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C(C+B)}$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C+B)}$ (C) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C+B)}$ (D) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C(C+B)}$
- 已知 373K 时液体 A 的饱和蒸汽压为 10^5 Pa , 液体 B 的饱和蒸汽压为 $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。设 A 和 B 构成理想液态混合物, 则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 在气相中 A 的摩尔分数为: ()
 (A) 1 (B) 1/2 (C) 2/3 (D) 1/3
- 两只各装有 1kg 水的烧杯, 一只溶有 0.01mol 蔗糖, 另一只溶有 0.01mol NaCl, 按同样速

度冷却降温, 则: ()

- (A) 溶有 NaCl 的杯子先结冰 (B) 两杯同时结冰
(C) 溶有蔗糖的杯子先结冰 (D) 视外压而定

9. $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的三元系中, Na_2SO_4 和 H_2O 能形成水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (D), 在 DBC 区中存在的是: ()

- (A) 水合物 D 和溶液
(B) 水合物 D 和 Na_2SO_4 及 NaCl 三相共存
(C) 水合物 D、NaCl 和组成为 G 的溶液
(D) 纯 NaCl, 纯 Na_2SO_4 和水溶液



10. 对于恒沸混合物, 下列说法中错误的是: ()

- (A) 不具有确定组成 (B) 平衡时气相和液相组成相同
(C) 其沸点随外压的改变而改变 (D) 与化合物一样具有确定的组成

11. 对于反应 $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$, 如何提高 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 的转化率: ()

- (A) 增加 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 的压力 (B) 减小总压
(C) 加入催化剂 (D) 增加 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的压力

12. 某温度时, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的分解压力是 P^θ , 则分解反应的平衡常数 K_p^θ 为: ()

- (A) 1 (B) 1/2 (C) 1/4 (D) 1/8

13. 在 298 K 时, 0.001 mol/kg K_2SO_4 和 0.003 mol/kg 的 Na_2SO_4 溶液的离子强度是: ()

- (A) 0.001 mol/kg (B) 0.003 mol/kg
(C) 0.002 mol/kg (D) 0.012 mol/kg

14. 在一定的温度下, 当电解质溶液被冲稀时, 其摩尔电导率变化为: ()

- (A) 强电解质溶液与弱电解质溶液都增大 (B) 强电解质溶液与弱电解质溶液都减少
(C) 强电解质溶液增大, 弱电解质溶液减少 (D) 强弱电解质溶液都不变

15. 在 25°C 时, 电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 对应的电池标准电动势为 E_1 , 则反应

$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应的电池的标准电动势 E_2 , 二者的关系是: ()

- (A) $E_2 = -2E_1$ (B) $E_2 = 2E_1$ (C) $E_2 = -E_1$ (D) $E_2 = E_1$

16. 某一反应在有限时间内可反应完全, 所需时间为 c_0/k , 该反应级数为: ()

- (A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 三级

17. 某反应 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$, $k = 10^{-1} \text{s}^{-1}$, 则该反应物反应掉 $\frac{1}{2}$ 比反应掉 $\frac{1}{8}$ 的时间长: ()

- (A) $10^4 \ln \frac{4}{7} \text{s}$ (B) $10^4 \ln 4 \text{s}$ (C) $10^4 \ln \frac{7}{4} \text{s}$ (D) $10^4 \ln 2 \text{s}$

三、判断题（共 20 题，每题 1 分，共 20 分），正确的标“√”，错误的标“×”

1. 状态固定后，状态函数都固定，反之亦然。（ ）
2. 气缸内有一定量的理想气体，反抗一定外压做绝热膨胀，则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。（ ）
3. 偏摩尔吉布斯自由能就是化学势。（ ）
4. 稀溶液的依数性是指蒸气压升高，凝固点降低、沸点升高和渗透压。（ ）
5. 理想液态混合物与理想气体一样，分子之间没有作用力，分子本身不占体积。（ ）
6. 临界点的自由度为零。（ ）
7. 小水滴与水汽混在一起成雾状，它们都有相同的化学组成和性质，是一个相。（ ）
8. 水的三相点的温度和水的冰点温度都是由水的性质确定的，是不能随意改变的。（ ）
9. 平衡常数值改变了，平衡一定会移动；反之，平衡移动了，平衡常数值也一定改变。（ ）
10. 在恒定温度和压力下，化学反应达平衡时， $\Delta_r G_m = 0$ 。（ ）
11. 离子导体的电阻随温度的升高而降低。（ ）
12. 当一定的电流通过一含有金属离子的电解质溶液时，在阴极上析出的金属的量正比于通过的电量。（ ）
13. 按照光化学定律，在光化学反应的初级过程中，1 个光子只活化一个分子或原子。（ ）
14. 加入催化剂可以实现热力学上不可能进行的反应。（ ）
15. 弯曲液面（非平面）所产生的附加压力的方向指向曲率半径的中心。（ ）
16. 微小晶体与普通晶体相比，微小晶体的溶解度要小。（ ）
17. 化学吸附的吸附力是范德华力。（ ）
18. 在外加电场作用下，胶体粒子在分散介质中移动的现象称为电渗。（ ）
19. 丁铎尔效应的实质是胶粒对光的反射作用。（ ）
20. 当粒子的 ξ 为 0 时，粒子在外电场中的电泳速率也为 0。（ ）

四、计算题（共 5 题，共 50 分）

1. (10 分) 将 $1\text{mol O}_2(\text{g})$ 从 298K ， 100kPa 的始态，绝热可逆压缩到 600kPa ，试求该过程的 Q ， ΔU ， ΔH ， ΔA ， ΔG 和 ΔS ，设 $\text{O}_2(\text{g})$ 为理想气体，已知 $\text{O}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = 3.5R$ ，始态的标准摩尔熵 $S_m^\theta(\text{O}_2, \text{g}) = 205.14\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
2. (10 分) 在 263K 和 p^θ 下， 1mol 过冷水凝固为冰，求过程中系统的熵变 ΔS 。已知水在 273K 的凝固热为 $-6004\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水的 $C_{p,m} = 75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，冰的 $C_{p,m} = 36.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
3. (10 分) 在 413K 时，纯 A 和纯 B 的蒸气压分别为 125.24kPa 和 66.10kPa 。假定两种液体形成某理想液态混合物，在 101.33kPa 和 413K 时沸腾，试求：
 - (1) 沸腾时理想液态混合物的组成；
 - (2) 沸腾时液面上蒸汽的组成。

4. (10 分) 电池 $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ 在 298K 时, $E = 1.015 \text{ V}$ 。

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta = -0.763 \text{ V}, \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\theta = 0.222 \text{ V}, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}。$$

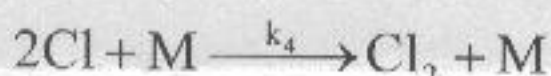
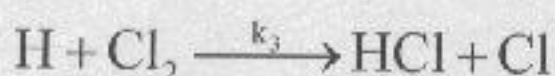
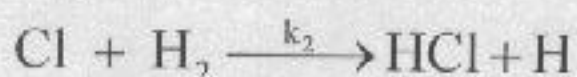
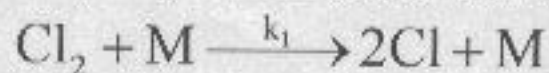
- (1) 写出电池反应 (两个电子得失)；
- (2) 求反应的标准平衡常数 K^θ ；
- (3) 求 ZnCl_2 水溶液离子平均活度因子 γ_{\pm} ；
- (4) 当该反应在恒压反应釜中进行, 不做其它功, 求热效应。

5. (10 分) 由两个一级平行反应组成的平行反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{D}$, 若反应物 A 的起始浓度为 $0.238 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在 500K 下, 反应经 5150s 后测得 $c_D / c_B = 1.24$, $c_A = 0.126 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

- (1) 求该平行反应的两速率常数 k_1 及 k_2 为多少？
- (2) 当 A 转化掉其起始浓度 80% 时, 需时间多少？

五、证明题 (10 分)

总包反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 的反应历程如下：



试用稳态近似法推导以 HCl 的生成速率表示的反应速率的表达式为

$$r = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}。$$

六、相图分析 (10 分)

今有凝聚系统相图如下：

- (1) 标出图中各相区的稳定相 (3 分) 和条件自由度数 (3 分)；
- (2) 画出过点 C 的步冷曲线 (4 分)。

