

二00三年福州大学研究生入学考试试题(硕士)

试题必须附在答卷内交回,答题时可不抄原题,但必须写清楚所答题目

顺序号。

专业: 化学

科目: 物理化学 编号: 420

一、选择题

1. (2分) 理想气体在等温条件下反抗恒定外压膨胀,该变化过程中体系的熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为: ()

(A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

(C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$

2. 2分

$1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 水在 373 K, 101 325 Pa 的条件下汽化为同温同压的水蒸气,热力学函数变量为 $\Delta U_1, \Delta H_1$ 和 ΔG_1 ; 现把 $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的 H_2O (温度、压力同上) 放在恒 373 K 的真空瓶中,控制体积,体系终态压力也为 101 325 Pa,这时热力学函数变量为 $\Delta U_2, \Delta H_2$ 和 ΔG_2 , 问这同组热力学函数的关系为: ()

(A) $\Delta U_1 > \Delta U_2, \Delta H_1 > \Delta H_2, \Delta G_1 > \Delta G_2$

(B) $\Delta U_1 < \Delta U_2, \Delta H_1 < \Delta H_2, \Delta G_1 < \Delta G_2$

(C) $\Delta U_1 = \Delta U_2, \Delta H_1 = \Delta H_2, \Delta G_1 = \Delta G_2$

(D) $\Delta U_1 = \Delta U_2, \Delta H_1 > \Delta H_2, \Delta G_1 = \Delta G_2$

3. 2分

对于 N 个粒子构成的独立可别粒子体系的表达式为: ()

(A) $S = N \ln q + NkT(\partial \ln q / \partial T)_{V,N}$

(B) $S = k \ln(q^N / N!) + NkT(\partial \ln q / \partial T)_{V,N}$

(C) $S = NkT^2(\partial \ln q / \partial T)_{V,N}$

(D) $S = N \ln q + NkT^2(\partial \ln q / \partial T)_{V,N}$

4. 2分

液体 B 比液体 A 易于挥发,在一定温度下向纯 A 液体中加入少量纯 B 液体形成稀溶液,下列几种说法中正确的是: ()

(A) 该溶液的饱和蒸气压必高于同温度下纯液体 A 的饱和蒸气压

(B) 该液体的沸点必低于同样压力下纯液体 A 的沸点

(C) 该液体的凝固点必低于同样压力下纯液体 A 的凝固点(溶液凝固时析出纯固体 A)

(D) 该溶液的渗透压为负值

5. 2分

将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中,恒温到 400 K, NH_4HCO_3 按下式分解并达平衡: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

体系的组分数 C 和自由度数 f 为:

(A) $C = 2, f = 1$

(B) $C = 2, f = 2$

(C) $C = 1, f = 0$

(D) $C = 3, f = 2$

6. (2分) 在等容下,某单分子气相反应的活化能 E_a 与其标准摩尔活化焓 $\Delta^\circ H^\circ$ 的关系为: ()

(A) $E_a = \Delta^\circ H^\circ$

(B) $E_a = \Delta^\circ H^\circ + \frac{1}{2}RT$

(C) $E_a = \Delta^\circ H^\circ + RT$

(D) $E_a = \Delta^\circ H^\circ + 2RT$

7. (2分) 在同温同浓度下,下列电解质溶液平均活度系数何者最大? ()

(A) NaCl (B) CaCl_2 (C) MgSO_4 (D) LaCl_3

8. (2分) 某浓度时 CuSO_4 的摩尔电导率为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,若在该溶液中加入 1 m^3 的纯水,这时的摩尔电导率将: ()

(A) 下降 (B) 增高 (C) 不变 (D) 无法确定

9. (2分) 环氧乙烷的分解为一级反应,350℃时 $t_{1/2} = 363 \text{ min}$,活化能 $E_a = 217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 则 450℃时分解 75% 环氧乙烷所需时间约为: ()

(A) 5min (B) 10min (C) 15min (D) 20min

10. (2分) 由 $0.01 \text{ dm}^3, 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 $0.1 \text{ dm}^3, 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液混合生成 AgCl 溶胶,为使其聚沉,所用下列电解质的聚沉值由小变到大的顺序为: ()

(A) $\text{KCl} < \text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4$ (B) $\text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4 < \text{KCl}$

(C) $\text{ZnSO}_4 < \text{KCl} < \text{AlCl}_3$ (D) $\text{KCl} < \text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3$

二、填空题

1. 2分

理想气体节流膨胀, $\Delta S \underline{\quad} 0, \Delta G \underline{\quad} 0$ (填大于,小于,等于号)。

2. 2分

在 300 K 时,由 N 个分子组成的理想气体,气体分子的能级 $\epsilon_1 = 6.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ 相应的统计权重(简并度) $g_1 = 1$,能级 $\epsilon_2 = 8.1 \times 10^{-21} \text{ J}$,统计权重 $g_2 = 3$,则这两个能级上分子数之比

$N_1/N_2 = \underline{\quad} \underline{\quad}$ ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

二〇〇三年福州大学硕士研究生入学考试试题(硕士)

1. (2分)

298 K时, A和B两种气体, 分别在某一溶剂中溶解达平衡时相应的亨利系数分别为 k_A 和 k_B , 且已知 $k_A > k_B$, 当A和B同时溶解在该溶剂中达平衡时, 发现A和B的平衡分压相同, 则溶液中二者的浓度 c_A < c_B (填大于, 小于, 等于号).

2. (2分)

已知A,B两组分可构成普通液体混合物, 且该混合物在 p^* 下沸点为 373.15 K. 若A,B两组分在 373.15 K 时的饱和蒸气压为 106.653 Pa 和 79.993 Pa, 则该理想液体混合物的组成为 0.8 0.2 点时气相的组成为 0.85 0.15.

3. (2分)

将A,B两种气体以 1:2 的比例封入一真空容器, 反应 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$ 为放热反应, 300°C 下平衡时系统的总压力为 p_1 , 在 500°C 下平衡时总压力为 p_2 , 则 p_1 > p_2 (填大于, 小于, 等于号).

4. (2分) 科尔劳乌斯定律 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - B\sqrt{C})$ 适用于 强电解质稀溶液.

5. (2分) 已知反应 $A + 2B \rightarrow \text{产物}$ 的反应速率方程为 $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$, 若反应开始时

$C_{A0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C_{B0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当A反应掉一半所需时间为 10 min,

则反应物的初始浓度 C_{A0} 为 0.05 mol/dm³.

6. (2分) 某溶液在 25°C 时测得 $\Delta G_m^\circ = -2.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 或 (2) $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$

该两种不同表示式得出的 E° , E° , ΔG_m° 和 K° 之间关系表示为 $E^\circ = \frac{\Delta G_m^\circ}{-nF}$.

7. (2分) 将 As_2O_3 溶于强氧化剂 H_2S 制得砷化氢 AsH_3 溶液, 试写其配位表达式 $[\text{AsH}_3]_n$.

8. (2分) 把大小不等的玻璃球封在一玻璃管内, 隔相当一段时间后, 其现

象 大小不一.

二、计算题

1. (15分) 1 mol 理想气体在 100 K 等温情况下反抗恒定外压从 10 dm³ 膨胀到终态, 已知该过程体系的熵变为 19.14 J/K, 求该过程体系反抗的外压 p_a , 终态的体积 V_2 , 并计算该过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta A$.

2. (20分) $\text{A}(\text{g})$ 按下式分解 $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$, 在 25°C, 0.5 dm³ 容器中装有 1.588 g A(g), 实验测得平衡时总压力为 101325 Pa, 在 45°C, 0.5 dm³ 容器中, 放入 1.35 g A(g), 平衡时总压力为 1.05 × 10⁵ Pa, 已知该反应 ΔH_m° 和温度关系为 $\Delta H_m^\circ = (a + bT/K) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

求 a, b 的值.

共 4 页第 3 页

二〇〇三年福州大学硕士研究生入学考试试题(硕士)

1. (15分) 已知 AgCl 的 $K_{sp}^\circ = 1.8 \times 10^{-10}$, Ag_2S 的 $K_{sp}^\circ = 6.3 \times 10^{-50}$, H_2S 的 $K_{a1}^\circ = 1.0 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\circ = 1.0 \times 10^{-14}$, A 的摩尔质量 $M_A = 133.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(1) 试判断在 0.1 mol/L Ag^+ 和 0.1 mol/L S^{2-} 的混合溶液中, 上述反应能否自发进行;

(2) 试求 AgCl 在 0.1 mol/L H_2S 溶液中的溶解度.

2. (15分) 已知 Pb 和 Ag 的相图如下, 试回答下列问题:

(1) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(2) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(3) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(4) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(5) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(6) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(7) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(8) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(9) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(10) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(11) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(12) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(13) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(14) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(15) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(16) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(17) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;

(18) 计算 Pb 和 Ag 的混合物的相图;