

沈阳工业大学

2009 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 1 页 共 5 页

一、(20 分) 选择题

1. 吉布斯函数是系统的状态函数, 若系统从一始态出发经一循环过程又回到始态, 则系统吉布斯函数的增量为 ()

A、 $\Delta G = 0$ B、 $\Delta G > 0$ C、 $\Delta G < 0$ D、 ΔG 无法确定 (2 分)

2. 将 1mol 液态 H_2O (100°C , 101.325 kPa) 置于密闭真空容器中, 蒸发为同温同压下的水蒸气并达平衡, 对该过程描述正确的是: ()

A、 $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ B、 $\Delta S > 0$, $\Delta G = 0$
C、 $\Delta S < 0$, $\Delta G = 0$ D、 $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$ (2 分)

3. 封闭系统, 从 $A \rightarrow B$ 变化时, 经历可逆 (R) 和不可逆 (IR) 途径, 正确的是: ()

A、 $Q_R = Q_{IR}$ B、 $dS > \frac{\delta Q_{IR}}{T}$ C、 $W_R = W_{IR}$ D、 $\frac{\delta Q_R}{T} = \frac{\delta Q_{IR}}{T}$ (2 分)

4. 下列公式中错误的是: ()

A、 $\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_c}$ B、 $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
C、 $dU = TdS - pdV$ D、 $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$ (2 分)

5. 298K 时反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ $K^\theta = 0.1132$, 若同温度下, 在 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 及 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的分压各为 100kPa 的条件下, 反应将: ()

A、向生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的方向进行 B、正好达到平衡
C、难以判断其进行方向 D、向生成 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的方向进行 (2 分)

6. 下列叙述中错误的是: ()

A、水的三相点的温度是 273.16K , 压力是 610 Pa
B、三相点的温度和压力仅由系统决定, 不能任意改变

沈阳工业大学

2009 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

第 2 页 共 5 页

科目名称: 物理化学

C、水的冰点温度是 0°C (273.15K), 压力是 101325 Pa

(2 分)

D、水的三相点自由度数 $F=3$

7. 下列叙述错误的是: ()

A、原电池的正极即为阳极, 负极即为阴极。

B、电解池的正极即为阳极, 发生氧化反应。

C、盐桥的作用是导通电流和减小液接电势。

(2 分)

D、浓差电池的 $E^{\theta} = 0$ 8. 对于反应 $A + \frac{1}{2}B = C$, 下面正确的是: ()A、 $-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B^{1/2}$ B、反应级数 $n=1.5$ C、 $k_A = k_B = k_C$ D、 $-\frac{dc_A}{dt} = 2(-\frac{dc_B}{dt}) = \frac{dc_C}{dt}$

(2 分)

9. 在毛细管中装入水 (如下图), 如果在右端加热, 则毛细管中的水将: ()



A、保持不动 B、向左移动 C、向右移动 D、来回移动

(2 分)

10. 某化学反应中反应物消耗掉 $3/4$ 所需时间是它反应掉 $1/2$ 所需时间的 2 倍, 则其反应级数为 ()

A、零级 B、一级 C、二级 D、三级

(2 分)

二、(40 分) 填空题

1. 理想气体微观模型必须具备的两个特征是: (1) _____, (2) _____。

(4 分)

2. 1.0mol 理想气体由 25°C , 1.0MPa 膨胀到同样温度, 压力为 0.1MPa ,(1) 如果该过程是自由膨胀过程, 则 $W =$ _____; $\Delta S =$ _____。(2) 如果该过程是恒温可逆膨胀过程, 则 $W =$ _____; $\Delta S =$ _____。

请回答系统发生上述膨胀过程, 哪一个过程系统对环境所做的功最大, _____。 (10 分)

沈阳工业大学

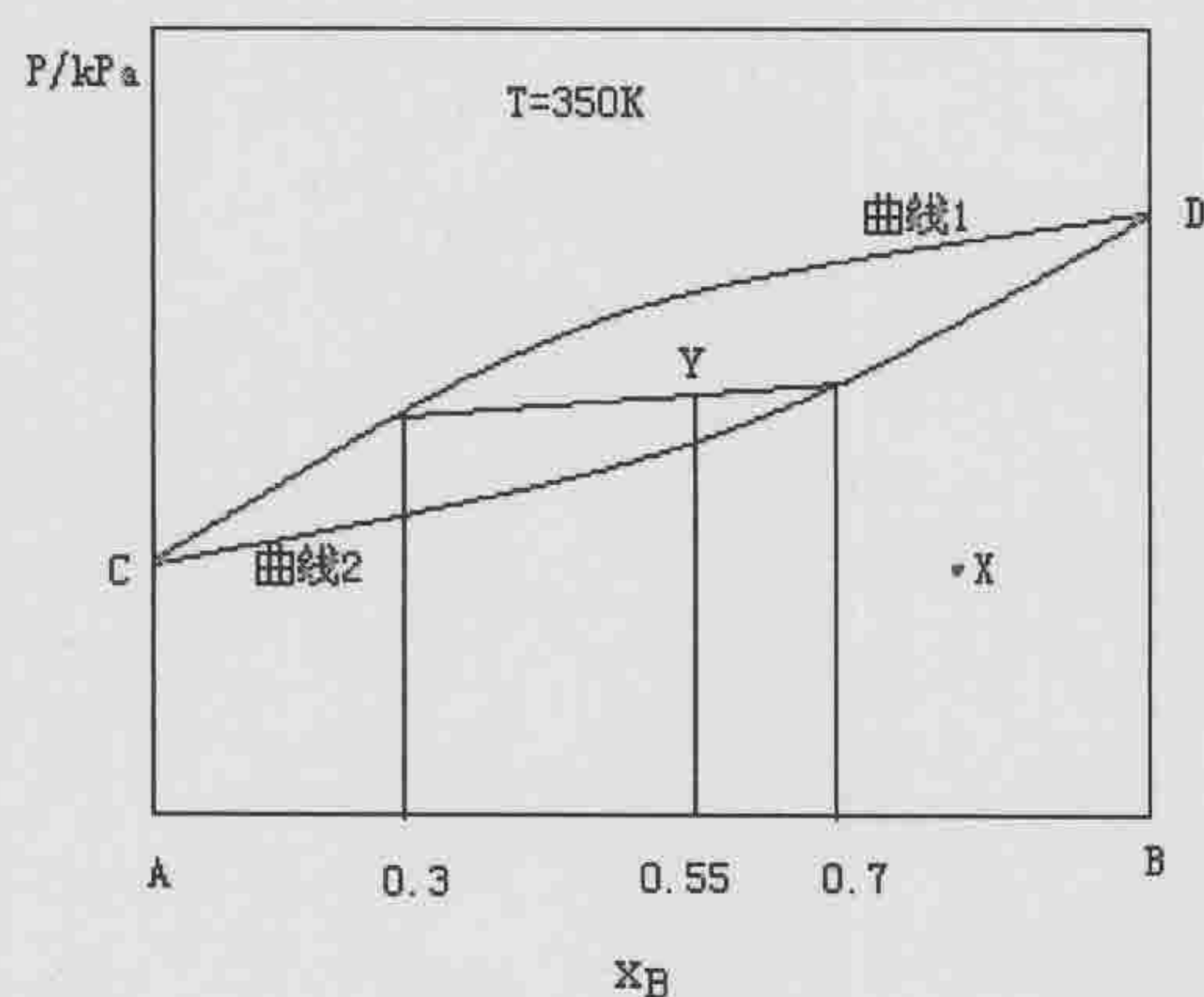
2009 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 3 页 共 5 页

3. 热力学第三定律可表述为: 趋近绝对零度时, _____ 熵值为零。 (2 分)
4. 在某一温度下气液两相平衡时, 理想液态混合物任一组分 B, 液相的组成为 x_B , 气相中组分 B 的分压为 P_B , 则组分 B 的液相化学势和气相的化学势分别为 $\mu_B(l)$, $\mu_B(g)$, 则 $\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \underline{\hspace{1cm}}$, $\mu_B(l) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln \underline{\hspace{1cm}}$, 则两相平衡时化学势 $\mu_B(l)$ 与 $\mu_B(g)$ 的关系正确的是 $\mu_B(l)$ _____ $\mu_B(g)$ 。 (6 分)
5. 理想气体反应: $A(g) + 2B(g) = C(g)$, 在恒温, 总压不变的条件下进行, 若原料气中 A 和 B 的物质的量之比 1:2, 则达到平衡时系统的组分数 $C = \underline{\hspace{1cm}}$, 自由度 $F = \underline{\hspace{1cm}}$ 。 (4 分)
6. 已知电池反应 $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$, 设计成可逆原电池:
若 $E^\theta(Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt) = 0.15V$, $E^\theta(Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt) = 0.771V$, 则 298K 时电池的标准电动势为: _____, 此温度下该反应的标准平衡常数为: _____。 (4 分)
7. 表面张力、单位面积的表面功、单位面积的表面吉布斯函数三者是从不同的角度反映、衡量表面上存在不对称力的, 三者的量纲和数值 _____, 对于一个小水滴其饱和蒸气压 p_r 与水平液面的饱和蒸气压 p_0 相比, 其关系为 p_r _____ p_0 。 (4 分)
8. A, B 二组分在温度一定时, 压力~组成图如下:



沈阳工业大学

2009 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 4 页 共 5 页

(1) 曲线 1 被称为_____线; (2) 图中 X 点的状态_____;

(3) 由 4mol 的 A 和 4.4mol 的 B 组成系统点在 Y 点达平衡, 根据图中所给数据 A 和 B 所组成的液态混合物的气相和液相含量的比 $n_g : n_l =$ _____。(6 分)

三、(18 分) 1mol 单原子理想气体 A, 始态为 300K 和 100kPa, 经绝热可逆膨胀最终达到压力为 50 kPa。试计算: (1) 终态温度 T_2 。(6 分) (2) 该过程中 Q , ΔS 和 ΔS_{iso} 。(6 分) (3) 求该过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 。(6 分)

四、(16 分) 真空容器中有一小玻璃泡, 内装 1 克液态水, 在 25℃ 下将小泡打破, 有一半的水蒸发为水蒸气, 其蒸气压为 3.180kPa, 若 25℃ 下水的蒸发焓为 $2.469 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 计算此过程的 $Q, W, \Delta H, \Delta U, \Delta S$ 和 ΔG 。

五、(16 分) 实验测得知异构化反应: $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) = \text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3(\text{g})$ 的 K^θ 与 T 的关系式为

$$\ln K^\theta = 4.184 - \frac{2059}{T/K}$$

1. 计算上述异构化反应的 $\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$, $\Delta_r U_m^\theta(298.15\text{K})$, $\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})$ 。

(10 分)

2. 在 298.15K 若反应系统总压为 100kPa, 则该反应的转化率为多少? (6 分)

六、(20 分) 有电池: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{Br}^-(\text{aq}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$, 在标准压力下, 电池电动势与温度的关系是: $E = 68.04/mV + 0.312(T/K - 298.15)/mV$,

1. 写出通过 1F 电量时的电极反应和电池反应。(6 分)

2. 计算 298.15K 时电池反应的 $\Delta_r G_m, \Delta_r H_m, \Delta_r S_m, Q_{r,m}$ 。(10 分)

3. 计算通过 2F 电量时, 电池所做的可逆电功为多少? (4 分)

沈阳工业大学

2009 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 5 页 共 5 页

七、(10 分) 醋酸酐的分解反应是一级反应, 该反应的活化能为 $E_a = 144348 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知 284°C 时这个反应的 $k = 3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 现要控制此反应在 10min 内转化率达到 90%, 请问反应温度要怎样控制。

八、(10 分) 复合反应速率的近似处理方法除稳态近似法还有哪些? 应用稳态近似法表示出连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 的速率方程 $dc_C / dt = ?$