

兰州大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：化学专业

考试科目：物理化学 A

一、填空（每空 2 分，共 48 分）

1. 298K 下，1mol 理想气体从体积 V_1 等温不可逆膨胀到 $2V_1$ ，该过程 $\Delta U =$ ()。若同样从 V_1 等温可逆膨胀到 $2V_1$ ，则该过程 $\Delta U =$ ()

2. 298K 下，1mol 理想气体 O_2 在一恒外压等温膨胀过程中做功 100J，该功为最大功的 20%，则该过程 $\Delta S =$ ()

3. 某化学反应在 298K 时的热效应 $\Delta_r H_m(298) = a$ ，若该反应的 $\Delta C_p = b$ (常数)，此反应在 398K 时的热效应 $\Delta_r H_m(398) =$ () (设反应体系中各物质在 298K-398K 范围内不发生相变化)

4. 反应 $2C(\text{石墨}) + 2O_2(g) = 2CO_2(g)$ 在 P^θ 及 298K 下的热效应 $\Delta_r H_m(298) = -787.02 \text{ kJ/mol}$ ，则 298K 时 C (石墨) 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta(298) =$ ()

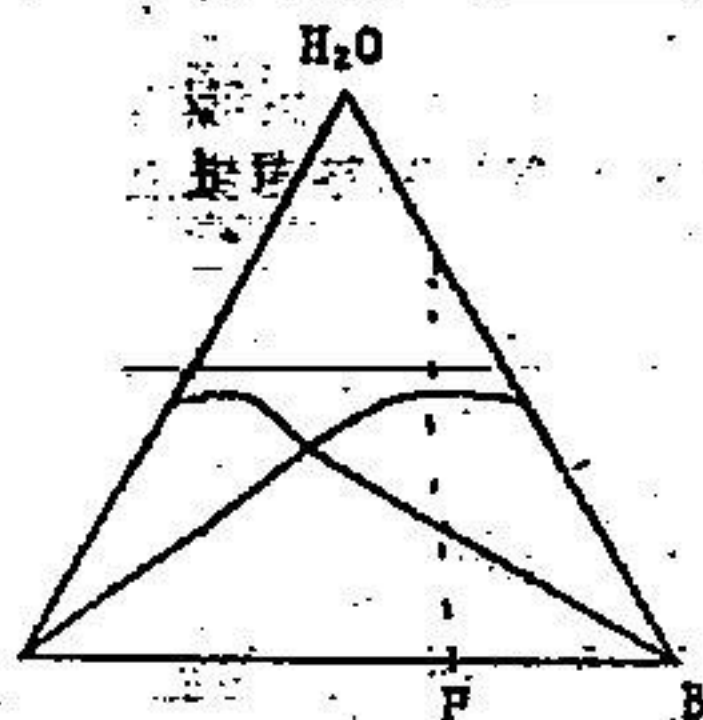
5. $101^\circ\text{C}, P^\theta, H_2O(g)$ 、 $105^\circ\text{C}, P^\theta, H_2O(g)$ 及 $99^\circ\text{C}, P^\theta, H_2O(l)$ 的化学势分别为 u_1 、 u_2 和 u_3 ，则化学势之间的大小关系为 ()

6. A(l) 与 B(l) 混合形成的溶液在 T-x 图上有最低点，表明 A 物质对拉乌尔定律产生 () 偏差，则 B 物质对拉乌尔定律产生 () 偏差

7. 现有一含溶质为 1mol 的稀溶液，其浓度 $m_b = 0.01 \text{ mol/kg}$ ，在 298K 下，加入溶剂使其变为 $m_b = 0.001 \text{ mol/kg}$ 的稀溶液，该过程溶质的自由能变化量 $\Delta G =$ ()

8. A(s) 与 H_2O 可形成三种水合物：A· H_2O 、A· $3H_2O$ 和 A· $5H_2O$ ，并且都有相合熔点，此体系的组分数 $C =$ ()，当达两相平衡时，与 A(s) 平衡共存的固体为 ()

9. 某两盐一水体系相图如下。现有一组成为 P 点的混合物，采用加水的方法，



可得到的纯固体物质为 () A

10. 一定温度下, 将 $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ 置于抽空的容器中进行

$\text{NH}_4\text{HS(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$ 的分解反应, 测得平衡时体系的总压为一个大气压, 反应的热力学平衡常数为 $K_p' = ()$

11. 一液相化学反应, 反应物的平均密度为 ρ_1 , 产物的平均密度为 ρ_2 , 且 $\rho_2 > \rho_1$, 反应达到平衡后向反应体系施加压力, 则化学平衡向生成 () 的方向移动

12. 由 N 个分子组成的独立体系中共有 k 个能级, 每个能级的能量分别为 E_1, E_2, \dots, E_k , 在第 i 个能级上分布的分子个数 N_i 与总分子数 N 的比值 $N_i/N = ()$ (设每个能级为非简并)

13. 在 25°C 时, 若使电池 $\text{Na(Hg)}(a_1) | \text{NaNO}_3\text{(aq)} | \text{Na(Hg)}(a_2)$ 的电动势为正值, 则 Na 在汞齐中的活度必须是 $a_1 () a_2$

14. 由于电流通过而使电极电势偏离平衡电势的现象叫极化。极化的结果使得阳极电势 ()

15. 能够使得溶液发生 () 吸附的物质称为表面活性剂。

16. 气体在固体表面发生等温吸附, 该过程 $\Delta H () 0$

17. 298K 下, 水被分散为不同曲率半径的分散体系时具有不同饱和蒸气压。若以 $P_{\text{平}}$ 、 $P_{\text{凹}}$ 、 $P_{\text{凸}}$ 表示平面、凹面及凸面水的饱和蒸气压, 则三者从大到小的顺序为 ()

18. 以等体积的 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KI}$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$ 混合制备 AgI 溶胶, 溶胶粒子带 () 电, 在外加电场中溶胶向 () 极移动

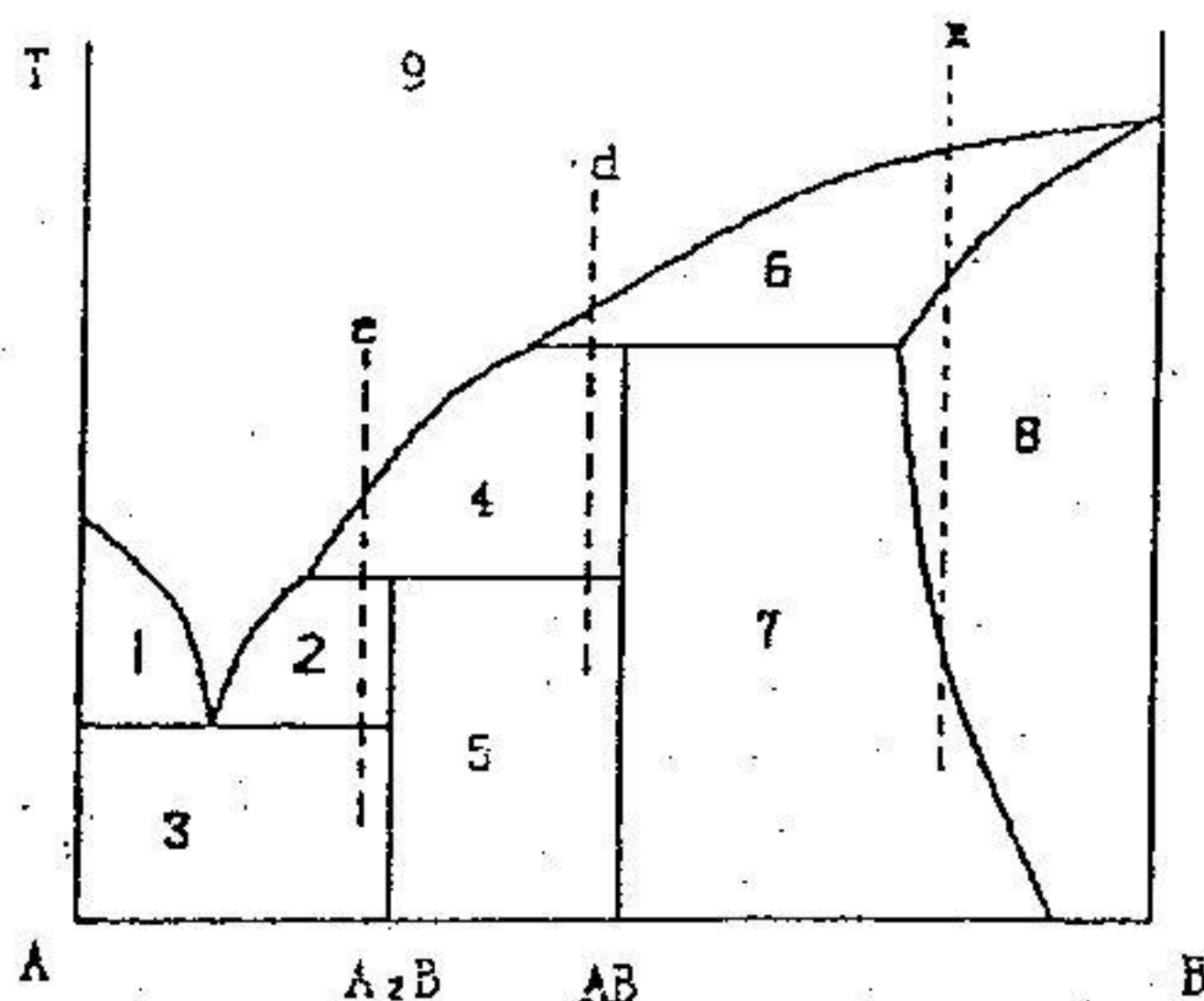
19. $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ 为一基元反应, T 温度下反应的速率常数 k , 则当 A 与 B 的初始浓

度相等为 a 时, 反应的半衰期 $t_{1/2} = (\quad)$

20. 链反应中, 反应 $A \cdot + A \cdot + M = A_2 + M$ 的活化能 $E_a = (\quad)$

二, (15 分) 将 0.5 mol , 300K , 202.63kPa 的双原子理想气体绝热压缩到 1013.25kPa , 此过程环境做功 4988.4J . 已知 300K , 202.63kPa 时气体的摩尔熵 $S_m = 205.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 求该过程 ΔU , ΔH , ΔS , ΔF 及 ΔG .

三, (12 分) A 与 B 形成的体系相图如下



1. 标出各相区相态及自由度。 2. 绘出体系分别从 e 、 d 、 m 点降温过程的步冷曲线。

四, (15 分) 298K 下, 电池



的电动势 $E=0.72\text{V}$, 求: 1. AgI 的 K_{sp}

2. AgI 在 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ KI 溶液中的溶解度

五, (15 分) 反应 $A(l) + B(l) = 2C(l)$ 在大量的溶剂中进行, 其实验平衡

常数可写成 $K = \frac{m_c^2}{x_A \cdot x_B}$. 现在 298K 下, 将 1mol 的 A 与 1mol 的 B 溶于 98mol、

质量为 10kg 的溶剂中进行反应, 计算 1. 298K 下, 反应的热力学平衡常数

2. 平衡时体系中产物 C 的浓度 m_c

已知: 298K 下, A、B、C 的标准生成自由能分别为 -23.6kJ/mol、-18.5 kJ/mol、-25.75 kJ/mol, C 在该溶剂中的饱和溶解度为 0.6mol/kg

六. (18 分) 假定 $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ 的正, 逆反应均是基元反应; 正, 逆向速率常数分别为 k_1 和 k_{-1} , 实验测得下列数据

T/K	600	645
$k_1/\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1}$	6.63×10^3	6.52×10^5
$k_{-1}/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	8.39	40.7

(1) 求 600K 及 645K 时反应的平衡常数 K_c

(2) 正向反应的 $\Delta_r U_m$, $\Delta_r H_m$

(3) 正, 逆向反应的活化能 E 及 E_{-1}

(4) 判断原假定是否正确。

七, (15 分) 反应 $A(g) + 2B = 1/2C(g) + D(g)$ 在一密闭的容器中进行, 假设速率方程为 $r = kP_A^a P_B^b$ 时, 实验发现 (1) 当反应物的起始分压分别为 $P_A^0 = 26.664\text{kPa}$, $P_B^0 = 106.66\text{kPa}$ 时, 反应中的 $\ln P_A$ 随时间变化率与 P_A 无关. (2) 当反应物的起始分压分别为 $P_A^0 = 53.328\text{kPa}$, $P_B^0 = 106.66\text{kPa}$, 反应 r/P_A^2 为常数, 并测得 500K 和 510K 时该常数分别为 1.974×10^{-3} 和 $3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})$. 试求 1. 速率方程中的 a 和 b 2. 反应的活化能

八, (12 分) 计算 298K、 P° 时, 1mol CO 气体中分子的平均配分函数, 体系的平均内能及平均熵。