

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (A 卷)

试题编号: 821

说明: 所有答题一律写在答题纸上

第 1 页 共 4 页

一、选择题: (共 20 分。每题只有一个正确答案, 每小题 1 分)

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 可生成水合物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 则 -3°C 时, 与 Na_2CO_3 水溶液、冰平衡共存的水合物最多可有() 种。
A. 0 B. 1 C. 2 D. 3
2. 某封闭系统经历了所有 i 个步骤变化之后, 又回到了始态, 则有()。
A. $\sum_i W_i = 0$ B. $\sum_i Q_i = 0$ C. $\sum_i Q_i - \sum_i W_i = 0$ D. $\sum_i Q_i - \sum_i W_i > 0$
3. 系统从状态 A 变化到状态 B, 有两条途径 1 和 2, 1 为可逆过程, 2 为不可逆过程, 以下关系中不正确的是()。
A. $\Delta S_1 = \Delta S_2$ B. $\Delta S_2 = \int_1^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_1$ C. $\sum_i \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_1 = \sum_i \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_2$ D. $\Delta S_1 = \int_1^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_1$
4. 理想气体向真空膨胀过程有()。
A. $\Delta U=0$, $\Delta S>0$ B. $\Delta U=0$, $\Delta G=0$ C. $\Delta U>0$, $\Delta S=0$ D. $\Delta H=0$, $\Delta S=0$
5. n 摩尔单原子理想气体恒压升高温度, 从 T_1 至 T_2 , $\Delta U=(\quad)$ 。
A. $n \cdot \Delta C_{V,m} \cdot \Delta T$ B. $n C_{V,m} \cdot \Delta T$ C. $n R \cdot \Delta T$ D. $n R \cdot \ln(T_2/T_1)$
6. 下列封闭系统中可直接使用 $dH = TdS + Vdp$ 公式进行计算的过程是()。
A. 363K 的水蒸气在标准压力下凝聚成水; B. 电解水制取氢气和氧气;
C. $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 混合, 在 298K 及 p^θ 压力下生成 $\text{NH}_3(\text{g})$;
D. $\text{CO}(\text{g})$ 进行绝热不可逆膨胀。
7. 丙醇(1)与水(2)形成溶液, 丙醇的化学势表示式为()。
A. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}$ B. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S,V,n_2}$ C. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}$ D. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{S,p,n_2}$
8. 100°C 及 p^θ 下液态水的化学势为 μ_1 , 100°C 及 p^θ 下水蒸气的化学势为 μ_2 , 则()。
A. $\mu_1 = \mu_2$ B. $\mu_1 > \mu_2$ C. $\mu_1 < \mu_2$ D. 无确定关系
9. A 与 B 形成理想溶液, 若在某温度时, $p_A^* > p_B^*$, 此时溶液中 $x_A=0.5$, 与溶液平衡的气相中 y_A 是()。
A. $y_A=1.0$ B. $y_A=0.5$ C. $y_A<0.5$ D. $y_A>0.5$
10. -5°C , 101.325 kPa 下的过冷水, 凝固成同温同压下的冰, 则此过程有()。
A. $\Delta G=0$ B. $\Delta S>0$ C. $\Delta S_{\text{总}}>0$ D. $\Delta S_{\text{总}}<0$
11. 杠杆规则适用于二组分相图上的区域为()。
A. 液相区 B. 共晶混合物区 C. 任意两相平衡区 D. 仅适用于液-固平衡区
12. 20°C 时水的表面张力为 $\sigma\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 在 20°C 时使水的表面积可逆地增大 4 cm^2 , 则此过程的

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (A 卷)

试题编号: 821

说明: 所有答题一律写在答题纸上

第 2 页 共 4 页

ΔG 为()。

- A、 $-4\sigma J$ B、 $4\sigma J$ C、 $-4\sigma \times 10^{-4} J$ D、 $4\sigma \times 10^{-4} J$

13、反应 $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$ 的 $\frac{dc(COCl_2)}{dt} = kc(CO)c(Cl_2)^a$; 当温度及 CO 的浓度保持

不变而 Cl_2 的浓度增至原来的 2 倍时, 反应速率增至原来的 2.83 倍, 则 a 为()。

- A、1.5 B、2.0 C、0.5 D、0

14、焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J,T} = (\partial T / \partial p)_H = -(\partial H / \partial p)_T / (\partial H / \partial T)_p$, 则对于理想气体, 有 $\mu_{J,T}$ ()。

- A、 > 0 B、 < 0 C、 $= 0$ D、不能确定

15、25℃时, 电池 $Pb(Hg)(a_1) | Pb(NO_3)_2(aq) | Pb(Hg)(a_2)$ 中 Pb 的 $a_1 > a_2$, 则其电动势 E ()。

- A、 > 0 B、 < 0 C、 $= 0$ D、不能确定

16、附加压力产生的原因是()。

- A、由于存在表面 B、由于在表面上存在表面张力 σ
C、由于表面张力 σ 的存在, 在弯曲表面两边压力不同 D、难以确定

17、垂直插入液体的毛细管, 当液面上升时, 液体在毛细管壁的接触角必() 90° 。

- A、 $<$ B、 $=$ C、 $>$ D、可大可小

18、如果 $CaCl_2$ 溶液中, 正、负离子的活度分别表示为 a_+ 和 a_- , 则一般定义()。

- A、 $a_\pm = (a_+ + a_-)/2$ B、 $a_\pm = (a_+ \cdot a_-)^{1/3}$ C、 $a_\pm = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$ D、 $a(CaCl_2) = a_\pm$

19、对于无机盐 A 和可溶性有机物 B, 在水溶液表面上, 一般而言有()。

- A、A 发生正吸附 B、B 发生正吸附 C、A、B 浓度不变 D、浓度都增大

20、对一级反应, 若速率常数为 k , 反应物起始浓度为 a , t 时刻的浓度为 c , 则有()。

- A、 $t_{1/2} = 1/(ka)$ B、 $t_{1/2} = a/(2k)$ C、 $c = a \cdot \exp(-kt)$ D、 $k = (a-c)/t$

二、填空题: (30 分, 每空 1 分)

1、水在玻璃上的接触角为 θ , 表面张力为 σ_{s-g} 、 σ_{s-l} 和 σ_{l-g} , 则 $\cos \theta$ 与各表面张力间的关系为 (1) 。

2、写出理想气体绝热可逆过程的过程方程之一 (2) 。

3、在 373K, 101.325 kPa 条件下, 1 mol 液态水变成同温同压下的水蒸气, 则 W (3) 0, ΔS (4) 0, ΔG (5) 0; 若向真空蒸发为同温同压下的水蒸气, 则 W (6) 0, ΔS (7) 0, ΔG (8) 0。

4、封闭系统的热力学函数间的四个基本关系式是: $dU =$ (9) 、 $dH =$ (10) 、 $dA =$ (11) 、 $dG =$ (12) 。

5、在恒温恒压下, 两种液体物质混合以后, 形成理想溶液, 则:

$$\Delta_{mix} H \text{ (13) } 0; \Delta_{mix} G \text{ (14) } 0; \Delta_{mix} S \text{ (15) } 0; \Delta_{mix} V \text{ (16) } 0。$$

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (A 卷)

试题编号: 821

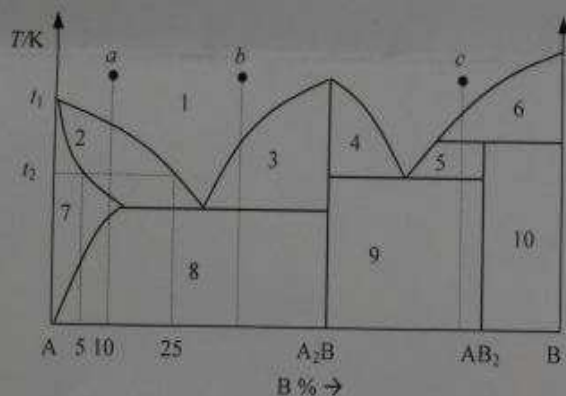
说明: 所有答题一律写在答题纸上

第 3 页 共 4 页

- 6、一化学反应的 $\sum \nu_B C_{p,m,B} = 0$, 则 $\Delta_r S$ (17) 随温度变, $\Delta_r G$ (18) 随温度变。(是/否)
- 7、化学反应的等温方程表达式为 (19); 化学反应的等压方程表达式为 (20)。
- 8、理想气体不可逆膨胀过程所作的体积功 $W =$ (21);
理想气体恒温可逆膨胀过程所作的体积功 $W =$ (22)。
- 9、在一抽空的容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$, 加热时发生下述反应并达到平衡:
$$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

则该系统的独立组分数 $K =$ (23), 自由度 $f =$ (24)。
- 10、使用 Gibbs 函数变化量作为过程方向和限度的判据, 则条件必须是 (25) 过程, 如果一个过程进行时不满足这些条件, 则一般只能用 (26) 判据。
- 11、混合理想气体中组分 B 的化学势 μ_B 与温度 T 及组分 B 的分压 p_B 的关系是:
 $\mu_B(\text{g}) =$ (27), 其标准态为 (28)。
- 12、有大小两水滴在同一密封容器内, 经过一段时间后会发现 (29) 水滴消失, 这是由于平衡蒸气压 $p_{\text{大滴}}$ (30) $p_{\text{小滴}}$ 。

三、相图分析: 下图是 A-B 二组分系统的恒压液-固平衡相图: (1、2、3 小题分别 5、3、7 分)



- 1、指出 1-10 各区中的物质(如: " $\text{A}_2\text{B}+l$ ", " α " 等, l —熔液, α —固溶体); (考生需将表格抄写到答题纸上, 表中不必填入汉字)

区	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
物质										

- 2、画出组成为 a , b , c 的三个物系冷却过程的步冷曲线示意图。
- 3、试求 100 g 含 B 为 10% 的熔液当温度下降到 T_2 时, 平衡系统中析出固相的质量(g):

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (A 卷)

试题编号: 821

说 明: 所有答题一律写在答题纸上

第 4 页 共 4 页

四、计算题: (共 85 分)

1. 将 1.00 mol 100℃、101.325 kPa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 注入一真空容器, 使之在等温条件下全部蒸发成 100℃、101.325 kPa 的水蒸气, 试计算此过程的 ΔS 、 ΔG 、 Q 、 $\Delta S_{\text{环境}}$ 及 $\Delta S_{\text{孤立}}$, 判断此过程是否可逆? 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 100℃、101.325 kPa 的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(20 分)

2. 在 -5℃ 时, 某过冷液体(单组分纯物质)A 的平衡蒸气压 p_l 为 2632 Pa, 而此时固态 A 的平衡蒸气压 p_s 为 2280 Pa。已知 1 mol 过冷液体 A 在 -5℃ 凝固时的 $\Delta S_m^\theta = -35.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 蒸气均为理想气体。忽略凝固过程液体与固体摩尔体积的差异以及恒温下较小压力(500 Pa 以内)的改变对凝聚态物质 Gibbs 函数的影响。试设计出可以计算凝固过程状态函数改变量的可逆途径并计算该过冷液体凝固过程的 ΔG_m^θ 和 ΔH_m^θ 。(30 分)

3. 求反应 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta = f_1(T)$ 、 $\ln K^\theta = f_2(T)$ 关系以及 1000 K 时的 K^θ 和 $\Delta_r G_m^\theta$ 。已知 298 K 时 $\Delta_r H_m^\theta = -566.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_r G_m^\theta = -514.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及

$$C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.61 + 5 \times 10^{-3} T / \text{K},$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.28 + 2.5 \times 10^{-3} T / \text{K},$$

$$C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 21.61 + 6.3 \times 10^{-3} T / \text{K}。(35 分)$$