



四川理工学院 2006 年招收硕士研究生业务课试卷

(满分: 150 分, 所有答案一律写在答题纸上)

招生专业: 应用化学

考试科目: 406 物理化学—A

考试时间: 3 小时

一、选择题 (共 15 小题, 每题 2 分, 共 30 分)

1. 对一化学反应, 若知其 $\Delta C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}$, $B > 0$, 则 ()
 - A. ΔH 随温度升高而减少
 - B. ΔH 随温度升高而增大
 - C. ΔH 不随温度改变而改变
 - D. ΔH 随温度的变化没有规律
2. 对于纯物质的标准态的规定, 下列说法中哪一种是不正确的? ()
 - A. 气体的标准态就是温度为 T 压力为 100kPa 下具有理想气体性质的纯气体状态。
 - B. 纯凝聚物质的标准态就是温度为 T 及 100kPa 下的纯态。
 - C. 气体的标准态就是温度为 T 及压力为 100kPa 时的纯态。
 - D. 溶液中组分的标准态, 若采用规定 A, 则指纯组分。
3. 对实际气体的节流膨胀过程, 有 ()
 - A. $\Delta H = 0$
 - B. $\Delta S = 0$
 - C. $\Delta G = 0$
 - D. $\Delta U = 0$
4. 化学反应: $nA = A_n$ 和 $(n/2)A = 1/2 A_n$ 的平衡常数分别为 K_1° , K_2° , 它们之间的关系为 ()
 - A. $K_1^\circ = K_2^\circ$
 - B. $K_1^\circ = 2K_2^\circ$
 - C. $2K_1^\circ = K_2^\circ$
 - D. $K_1^\circ = (K_2^\circ)^2$
 - E. $(K_1^\circ)^2 = K_2^\circ$
5. 298K 时 A 和 B 两种气体在某一溶剂中溶解的亨利系数分别为 k_A 和 k_B , 且知 $k_A > k_B$, 则当 A 和 B 压力相同时, 在该溶剂中所溶解的量是 ()
 - A. A 的量大于 B 的量
 - B. A 的量小于 B 的量
 - C. A 的量等于 B 的量
 - C. A 的量与 B 的量无法比较
6. $NH_4HS(s)$ 和任意量的 $NH_3(g)$ 及 $H_2S(g)$ 达平衡时有 ()
 - A. $C = 2, P = 2, F = 2$;
 - B. $C = 1, P = 2, F = 1$;
 - C. $C = 2, P = 3, F = 2$;
 - D. $C = 3, P = 2, F = 3$;
7. 下列纯物质两相平衡有关的描述, 不正确的是 ()



- A. 沸点将随压力增加而升高 B. 熔点将随压力增加而升高
C. 蒸气压将随温度升高而加大 D. 升华温度将随压力增大而升
8. 在一定的温度下, 一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在一密闭容器中达到分解平衡, 容器中充入氮气, 使系统的压力增加一倍 (体积不变), 则 PCl_5 的离解度将为 ()
- A. 增加 B. 减少 C. 不变 D. 不定
9. 电解 CuSO_4 水溶液时, 当通过的电量为 $2F$ 时, 在阴极上析出 Cu 的量为 ()
- A. 0.5mol B. 1mol C. 1.5mol D. 2mol
10. 若在固体表面上发生某气体的单分子层吸附, 则随着气体压力的不断增大, 吸附的量是 ()
- A 成比例的增加; B 成倍的增加;
C 恒定不变; D 逐渐趋向饱和。
11. 在恒定温度下, 增大压力, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的方向移动为 ()
- A. 正反应 B. 逆反应 C. 不移动 D. 不能确定
12. 下面描述的平行反应的特点, 哪一点是不正确的? ()
- A. k_A 和 k_B 比值不随温度而改变
B. 反应的总速率等于两个平行的反应速率之和
C. 反应产物 B 和 C 的量之比等于两个平行反应的速率比
D. 反应物消耗的速率主要决定于反应速率大的一个反应
13. 按照光化当量定律 ()
- A. 在整个光化过程, 1 个光子只活化 1 个原子或分子
B. 在光化反应的初级过程, 1 个光子活化 1mol 原子或分子
C. 在光化反应的初级过程, 1 个光子活化 1 个原子或分子
D. 在光化反应的初级过程, 1 个爱因斯坦的能量活化 1 个原子或分子
14. 下面对于催化剂 的特征的描述, 哪一点是不正确的? ()
- A. 催化剂只能缩短反应达到平衡的时间而不能改变平衡状态
B. 催化剂在反应前后其化学性质和物理性质皆不变
C. 催化剂不能改变平衡常数
D. 催化剂不能实现热力学上不可能进行的反应
15. 一化学反应速率常数的单位是 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 该反应的级数为 ()
- A. 2 B. 1 C. 0 D. 3



二、填空题(共 5 题, 共 20 分)

1. 低压下进行一化学反应 $A(g) + B(g) = C(g)$, 在温度一定, 当 $\Delta H < 0$ 时, 平衡将向_____的方向移动; 在温度、压力一定, 当 $\Delta n_g > 0$ 时, 平衡将向_____的方向移动;

2. 理想液体混合物的混合焓 $D_{mix}H_m =$ _____。

3. 二元金属相图一般用_____法测定, 水-盐系统(如水-硫酸铵系统)相图使用_____法测定。

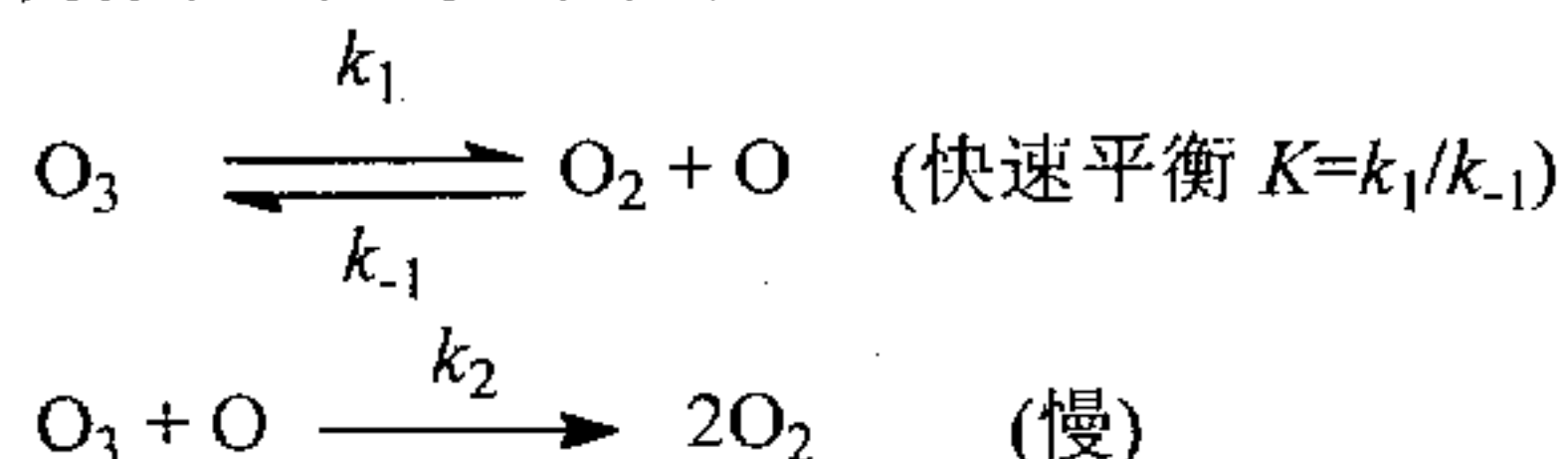
4. Langmuir 吸附等温式为_____, 适用于_____ (单分子层, 多分子层) 吸附。

5. 将反应 $AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3$ 设计成相应的电池, 电池的图解表达式为_____;

三、计算题(共 7 题, 共 100 分)

1. 1mol 理想气体从 300K, 100kPa 下等压加热到 600K, 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知此理想气体 300K 时的 $S_m^\circ = 150.0 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $C_{p,m} = 30.00 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。(15 分)

2. 有氧存在时, 臭氧分解的机理为:



(1) 试利用稳态近似法推证反应的动力学方程式为:

$$-dc(O_3)/dt = kc(O_3)^2c(O_2)^{-1} \quad \text{式中 } k = 2k_2K$$

(2) 已知上述反应在 70℃—100℃ 间进行时, 表观活化能为 119.2 kJ·mol⁻¹, 且知臭氧的标准生成焓为 142.3 kJ·mol⁻¹, 氧原子的标准生成焓为 247.4 kJ·mol⁻¹, 求第二步反应的活化能 E_2 。

(15 分)

3. 反应 $2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

在温度为 30℃ 和 100℃ 时的平衡总压分别为 0.827kPa 和 97.47kPa。设该反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\circ$ 与温度无关。试求:

(1) 该反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

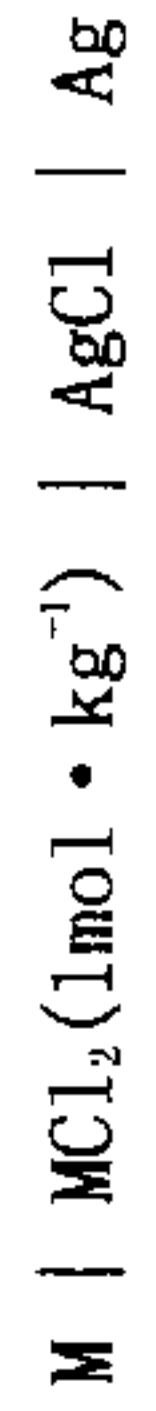
(2) $NaHCO_3(s)$ 的分解温度 (平衡总压等于外压 101.325kPa)。(15 分)



4. 某一级反应在 20℃和 80℃下的半衰期分别为 8.72min 和 2.33min。

- (1)、计算该反应的活化能；
- (2)、欲使反应进行 5min 后，反应物转化率达 90%，应控制在何温度？（15 分）

5. 某金属 M 的氯化物 MCl_2 是一强电解质，设下列电池：



的电动势与温度的关系为

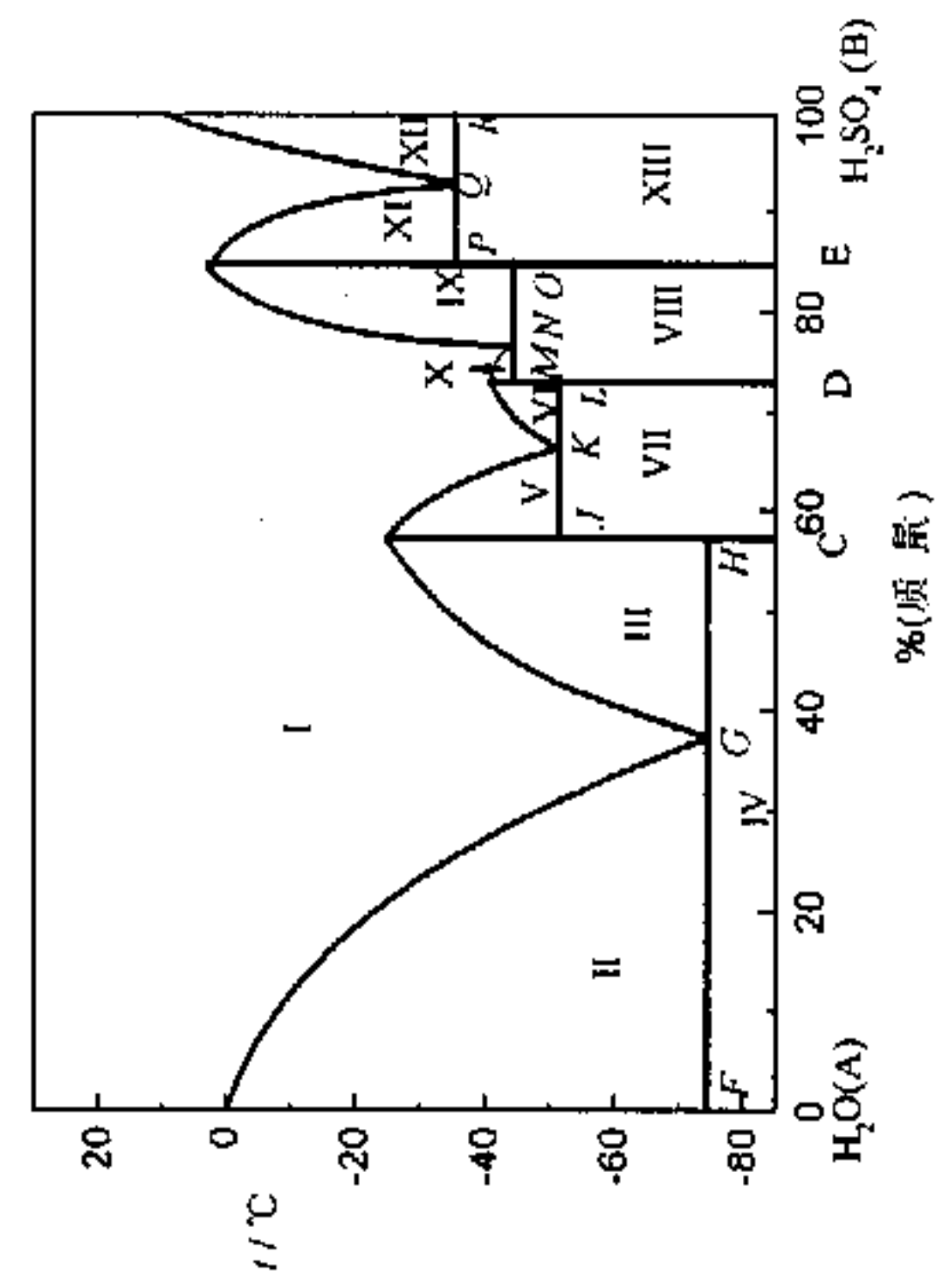
$$E/V = 1.200 + 4.00 \times 10^{-5} (t/^\circ\text{C}) + 9.00 \times 10^{-7} (t/^\circ\text{C})^2$$

25℃时的 $E^\circ(M^{2+}/M) = -0.9636V$, $E^\circ(AgCl, Ag|Cl^-) = 0.2223V$ 。 $F = 96500C \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 写出电极反应与电池反应。
- (2) 计算 25℃ 时上述电池反应的 E , $\Delta_r G_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$, $\Delta_r H_m^\circ$ 及可逆热 Q_r 。（15 分）

6. 硫酸在常压下与水可形成 3 种水合物，其相图如右。

- (1) 指出三个水合物的组成。已知硫酸和水分子的相对质量分别为 98、18。
- (2) 指出各区和三相线的相态和自由度。
- (3) 生产过程中用管道输送液态硫酸，若是 98%的浓硫酸，会不会出现问题？若是 93%的浓硫酸，又会如何？（15 分）



$H_2O-H_2SO_4$ 系统的相图

7. 已知反应 $NO_2(g) = NO(g) + (1/2)O_2(g)$ 以 NO_2 的消耗速率表示的反应速率常数与温度的关系为

$$\ln(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -12884K/T + 20.2664$$

- (1) 试求反应的级数，活化能 E_a 及指前因子 A 。
- (2) 若在 400℃ 时将压力为 26664Pa 的 $NO_2(g)$ 通入反应器中，使之发生分解反应，试计算反应器的压力达到 31997Pa 时所需时间。（10 分）