

四川大学

2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

61

考试科目: 物理化学

科目代码: 887#

适用专业: 有色冶金原理、钢铁冶金、冶金物理化学、化学工程、
化学工艺、生物化工、应用化学、工业催化、材料学 (试题共 4 页)

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上不给分)

一. 以下说法对吗? (正确者用“○”, 错误者用“×”表示。10 分)

1. 当气体温度降到临界温度以下时, 气体就一定会液化。
2. 温度一定时, 容器中的水越多水蒸气的压力也越大。
3. 因 $Q_p = \Delta H$ 、 $Q_v = \Delta U$, 所以 Q_p 与 Q_v 都是状态函数。
4. 相变过程的熵变均可由 $\Delta S = \Delta H/T$ 计算。
5. 理想稀溶液中溶剂分子与溶质分子之间只有非常小的作用力, 可忽略不计。
6. 克拉贝龙-克劳修斯可适用于 $C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$ 的两相平衡系统。
7. 恒沸物的组成不变。
8. 在等温等压下, $\Delta_r G_m > 0$ 的反应都不能进行。
9. 标准平衡常数的数值与方程式的写法有关。
10. 由基元反应的方程式可以直接写出该反应的速率方程。

二. 选择题: (40 分)

1. 热力学第一定律以 $\Delta U = Q + W$ 的形式表示时, 其使用条件是
A. 任意系统 B. 隔离系统 C. 封闭系统 D. 敞开系统
2. 1mol 25°C 的液体苯在刚性容器中完全燃烧, 放热 3264kJ, 则反应
 $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$ 的 $\Delta_r U_m(298.15K)$ 为
A. 3264kJ·mol⁻¹ B. -3264kJ·mol⁻¹ C. 6528kJ·mol⁻¹ D. -6528kJ·mol⁻¹
3. 某系统经历一不可逆循环后, 下列关系式中不能成立的是
A. $Q = 0$ B. $\Delta C_p = 0$ C. $\Delta U = 0$ D. $\Delta T = 0$
4. 理想气体与温度为 T 的大热源接触作等温膨胀吸热 Q , 所做的功是在相同温度下变到相同终态时做的最大功的 20%, 则系统的熵变为
A. Q/T B. $-Q/T$ C. $5Q/T$ D. $-5Q/T$
5. 系统经不可逆循环过程, 则有
A. $\Delta S_{\text{系统}} = 0$ $\Delta S_{\text{隔离}} > 0$ B. $\Delta S_{\text{系统}} > 0$ $\Delta S_{\text{隔离}} > 0$
C. $\Delta S_{\text{系统}} = 0$ $\Delta S_{\text{环境}} < 0$ D. $\Delta S_{\text{系统}} = 0$ $\Delta S_{\text{隔离}} < 0$
6. 1mol 理想气体绝热向真空膨胀, 体积扩大 1 倍, 则此过程
A. $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$, $\Delta S_{\text{环境}} < 0$. B. $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$, $\Delta S_{\text{环境}} = 0$
C. $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} < 0$, $\Delta S_{\text{环境}} = 0$ D. $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$, $\Delta S_{\text{环境}} > 0$

第 1 页



7. 某一浓度的硫酸钾水溶液, 其沸点较纯水升高了 0.0073°C , 已知水的 $K_f = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_b = 0.52\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则此溶液的凝固点为
 A. -0.0020°C B. -0.0026°C C. -0.0093°C D. -0.026°C
8. A 和 B 形成理想溶液, 已知在温度为 T 时 $p_A^* = 2p_B^*$, 当 A 和 B 的二元溶液中 $x_A = 0.5$ 时, 其平衡气相中 A 的摩尔分数 y_A 为
 A. 1 B. $3/4$ C. $2/3$ D. $1/2$
9. 在 298K , 101.325kPa 下, 将 1mol 苯和 1mol 甲苯混合形成理想溶液, 该过程有
 A. $\Delta H = 0$, $\Delta S = 5.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ B. $\Delta H > 0$, $\Delta S = 11.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
 C. $\Delta H < 0$, $\Delta S_{\text{环境}} = 0$ D. $\Delta H = 0$, $\Delta S = 11.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
10. 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\circ < 0$, 当此反应达到平衡时, 若要使平衡向产物方向移动, 应
 A. 升温加压 B. 升温降压 C. 降温加压 D. 降温降压
11. 某反应在一定的条件下进行, 平衡转化率为 30% , 若加入催化剂提高反应速率。则平衡转化率
 A. 提高 B. 不变 C. 降低 D. 不能确定
12. 某分解反应的转化率达到 20% 所需的时间在 300K 时为 12.6min , 340K 时为 3.2min , 则该反应的活化能为
 A. $58.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $15.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ C. $42.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $29.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
13. 对于一级对行反应下列说法正确的是
 A. $\ln c_A$ 对 t 作图为一直线;
 B. 降低温度可增大反应物 A 的平衡转化率
 C. 速率常数的单位为 $[t]^{-1}$;
 D. 提高温度可增大反应物 A 的平衡转化率
14. 对于一级平行反应下列说法正确的是
 A. 产物的浓度比一定;
 B. 活化能大的反应的产物浓度大;
 C. 改变温度可以提高产物的浓度;
 D. 反应的速率决定于最慢的那个反应的速率。
15. 下列哪组电极的组合可计算 AgCl 的溶度积
 A. Ag^+/Ag 和 $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ B. Ag^+/Ag 和 Cl_2/Cl^-
 C. $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ 和 Cl_2/Cl^- D. 三者都可以
16. 温度 T 时, 浓度均为 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaCl , CaCl_2 , LaCl_3 三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是
 A. NaCl B. CaCl_2 C. LaCl_3 D. 不能确定
17. 某溶液的表面张力为 $6 \times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 此溶液有一个半径为 $2 \times 10^{-2}\text{m}$ 的气泡, 则此泡内的附加压力 Δp 为
 A. -0.6Pa B. -1.2Pa C. -2.0Pa D. -1.0Pa
18. 通常称为表面活性物质的就是指当其加入液体中后
 A. 能降低液体表面张力 B. 能增大液体表面张力
 C. 不影响液体表面张力 D. 能显著降低液体表面张力
19. 对于化学吸附的描述中, 哪一条是不正确的?
 A. 吸附一般不具有选择性 B. 吸附层是单分子层
 C. 吸附力较大 D. 吸附速度较小



20. 某均相化学反应 $A+B \rightarrow C$ 经如下两个途径 ①在恒压, 绝热, 非体积功为零的条件下进行, 系统的温度, 由 T_1 升高到 T_2 , 此过程的焓变为 ΔH_1 ; ② 在恒温、恒压、不做非体积功的条件下进行, 此过程的焓变为 ΔH_2 , 则有

A. $\Delta H_1 > 0, \Delta H_2 > 0$

B. $\Delta H_1 = 0, \Delta H_2 = 0$

C. $\Delta H_1 = 0, \Delta H_2 < 0$

D. $\Delta H_1 = 0, \Delta H_2 > 0$

三. 填空: (20 分)

1. 已知 $H_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) = -285.84 kJ \cdot mol^{-1}$, 则 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) = \underline{\hspace{2cm}} kJ \cdot mol^{-1}$.
2. 在等温等压下某吸热化学反应能自发进行, 则 $\Delta_r S_m^\ominus \underline{\hspace{2cm}} 0$.
3. 某放热反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(298K) > 0$, 则 $25^\circ C$ 时该化学反应的 $K^\ominus \underline{\hspace{2cm}} 1$.
4. 某化学反应的 K^\ominus 与温度的关系为: $\ln K^\ominus = 1.00 \times 10^4 / (T/K) - 1.00$, 则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}} kJ \cdot mol^{-1}$. $\Delta_r S_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}} J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.
5. 系统经绝热不可逆膨胀 $\Delta S \underline{\hspace{2cm}} 0$, 经绝热不可逆压缩 $\Delta S \underline{\hspace{2cm}} 0$.
6. $1 mol$ 液态水由 $100^\circ C$, $101.325 kPa$ 向真空蒸发为 $100^\circ C$, $101.325 kPa$ 的水蒸气, 已知此过程的 $\Delta H = 40.6 kJ$, 则该过程的 $Q = \underline{\hspace{2cm}} kJ$ 和 $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}} J \cdot K^{-1}$.
7. $2 mol A$ 和 $1 mol B$ 形成的理想液态混合物, 已知 $p_A^* = 90 kPa$, $p_B^* = 30 kPa$. 若气相中 A 和 B 的量相对液相而言很小, 则气相中两物质摩尔分数之比 $y_A : y_B = \underline{\hspace{2cm}}$.
8. 在一抽空的容器中放入过量的碳酸氢铵(s), 加热时发生下述分解反应并达到平衡, $NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$, 则该系统的独立组分数 $C = \underline{\hspace{2cm}}$, 自由度 $F = \underline{\hspace{2cm}}$.
9. 用同一电导池测得浓度为 $0.01 mol \cdot dm^{-3}$ 的 A 溶液和浓度为 $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 的 B 溶液的电阻分别为 1000Ω 和 500Ω , 则它们的 $\Lambda_m(A) : \Lambda_m(B) = \underline{\hspace{2cm}}$.
10. 某化学反应的反应物反应掉 $3/4$ 所需的时间是反应掉 $1/2$ 所需的时间的 2 倍, 则该反应是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 级反应.

四. (15 分) 1 摩尔理想气体从 $300K$, $200kPa$ 的始态经等温可逆膨胀到 $100kPa$ 的末态达平衡. 试计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG .

若该气体从 $300K$, $200kPa$ 的始态反抗 $100kPa$ 的恒定外压绝热膨胀到至平衡. 试计算此过程的终态的温度. 已知该气体的定容摩尔热容 $C_{V,m} = 20.785 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

五. (8 分)

1. 试证明: $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$

2. 已知某气体的状态方程为: $pV = nRT - an^2/V$ (a 为常量), 试求 $1 mol$ 该气体在等温过程中系统的 ΔU .

六. (15 分) $1000 K$ 时反应 $C(\text{石墨}) + 2H_2(g) = CH_4(g)$ 的 $\Delta_r S_m^\ominus = -94.21 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(CH_4) = -74.84 kJ \cdot mol^{-1}$. 现有与石墨反应的气体中: CH_4 体积分数为 0.10 , H_2 为 0.80 , N_2 为 0.10 .

1. 试问在 $1000 K$ 及 $100kPa$ 压力下有无甲烷生成?

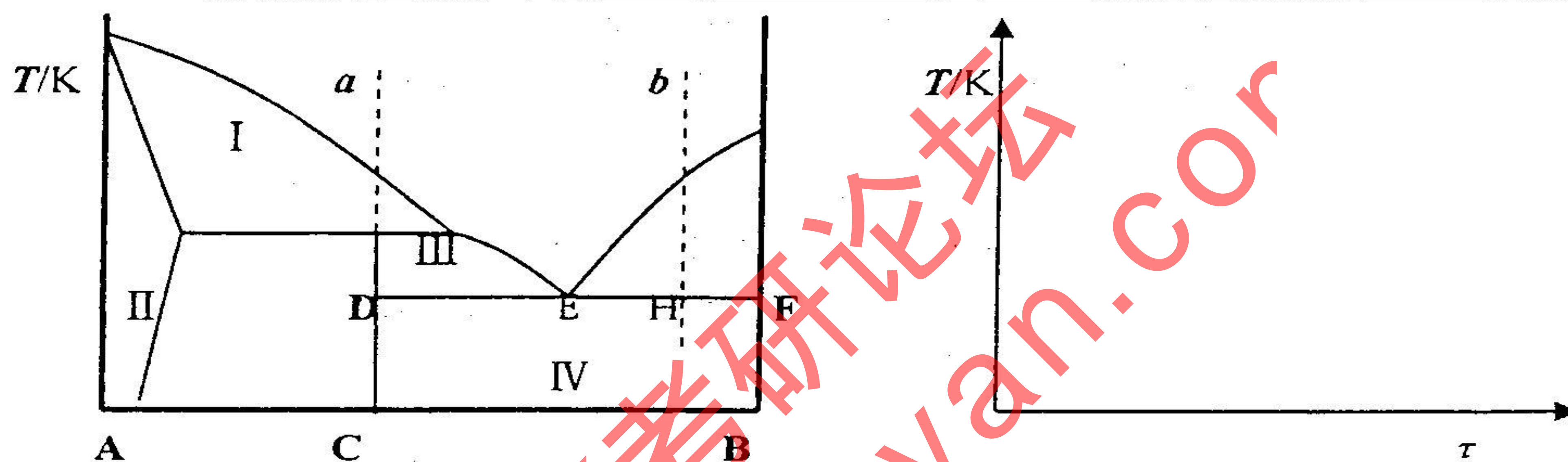
2. 在 $1000K$ 条件下, 为使反应向生成甲烷方向进行, 问需加多大的压力?



3. 将上述电池中的 H_2 改为 Cl_2 , 其它条件不变, 则新电池的电动势为多少?

3. 300K 时将压力为 26.66kPa 的 C_2H_5Cl 引入反应器中, 求总压达到 46.66kPa 的时间。

区域或线	I	II	III	IV	DEF
存在的相					
自由度数					



2. 当 10 mol b 点的系统冷却到无限接近 DEF 线的 H 点时,理论上能析出多少纯 B? (用线段表示)

