

青岛大学 2017 年硕士研究生入学考试试题

科目代码： 829 科目名称： 物理化学 （共 5 页）

请考生写明题号，将答案全部答在答题纸上，答在试卷上无效

一、选择题（20 分）

1.（2 分）下列四种表述：

- (1) 等温等压下的可逆相变过程中，体系的熵变 $\Delta S = \Delta H_{\text{相变}}/T_{\text{相变}}$
- (2) 体系经历一自发过程总有 $dS > 0$
- (3) 自发过程的方向就是混乱度增加的方向
- (4) 在绝热可逆过程中，体系的熵变为零

两者都不正确者为：

- (A) (1), (2) (B) (3), (4)
- (C) (2), (3) (D) (1), (4)

2. (2 分) 298 K, 标准压力 P^θ 下有两瓶萘溶液，第一瓶为 2dm^3 (溶有 0.5mol 萘)，第二瓶为 1dm^3 (溶有 0.25mol 萘)，若以 μ_1 、 μ_2 分别表示两瓶中萘的化学势，则：

- (A) $\mu_1 = 10\mu_2$ (B) $\mu_1 = 2\mu_2$
- (C) $\mu_1 = \mu_2$ (D) $\mu_1 = 0.5\mu_2$

3.（2 分）恒温恒压条件下，某化学反应若在电池中可逆进行时吸热，据此可以判断下列热力学量中何者一定大于零？

- (A) ΔU (B) ΔH
- (C) ΔS (D) ΔG

4. (2 分) 某具有简单级数的反应， $k = 0.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，起始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，当反应速率降至起始速率 $1/4$ 时，所需时间为：

- (A) 0.1 s (B) 333 s
- (C) 30 s (D) 100 s

5. (2 分) 设水在某玻璃毛细管内上升的高度为 h ，若此毛细管被折断，露在水面以上的长度是 $h/2$ ，则水在毛细管上升到 $h/2$ 以后，将：

- (A) 不断从管中流出

- (B) 不从管中流出, 管内液面曲率半径缩小到 $1/2$ 倍
(C) 不从管中流出, 管内液面曲率半径增大到 2 倍
(D) 不从管中流出, 管内液面曲率半径不变
6. (2 分) 在一定量的以 KCl 为稳定剂的 AgCl 溶胶中加入电解质使其聚沉, 下列电解质的用量由小到大的顺序正确的是:
(A) $\text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4 < \text{KCl}$ (B) $\text{KCl} < \text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3$
(C) $\text{ZnSO}_4 < \text{KCl} < \text{AlCl}_3$ (D) $\text{KCl} < \text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4$
7. (2 分) 当乙酸与乙醇混合反应达平衡后, 体系的独立组分数 C 和自由度 f 应分别为:
(A) $C=2, f=3$ (B) $C=3, f=3$
(C) $C=2, f=2$ (D) $C=3, f=4$
8. (2 分) 某反应物反应掉 $7/8$ 所需的时间恰好是它反应掉 $1/2$ 所需时间的 3 倍, 则该反应的级数是:
(A) 零级 (B) 一级反应
(C) 二级反应 (D) 三级反应
9. (2 分) 某反应在指定温度下, 速率常数 k 为 $4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 反应物初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 该反应的半衰期应是:
(A) 150 min (B) 15 min
(C) 30 min (D) 条件不够, 不能求算
10. (2 分) 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?
(A) 铜片 (B) 铁片
(C) 镀锡铁片 (D) 锌片

二、填空题 (10 分)

1. (2 分) 某一反应在一定条件下最大转化率为 30% , 在同样条件下, 当加入催化剂后, 其转化率将 _____ (填“加、减少、保持不变”)
2. (2 分) 已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, 在 25°C , p^\ominus 时, 以 Pt 为阴极, 石墨为阳极, 电解含有 $\text{FeCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的水溶液, 若电解过程不断搅拌溶液, 且超电势可忽略不计, 则最先析出的金属是 _____。

3. (2 分) 反应 $A + B \rightarrow C$ 的速率方程为: $-dc_A/dt = k_A c_A c_B / c_C$, 则该反应的总级数是 ____ 级。若浓度为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时间以 s 为单位, 则速率常数 k_A 的单位是 _____。

4. (2 分) 电池 $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{CuCl}_2(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$ 的电池反应是 _____。

5. (2 分) 请判断理想气体节流膨胀过程中, 体系的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG 中哪些一定为零? _____

三、计算题 (70 分)

1. (10 分) A 和 B 组成理想溶液, 在 136.7°C 时纯 A 和纯 B 液体的饱和蒸气压分别为 115.1kPa 和 60.4kPa , 设蒸气为理想气体。

(1) 计算 136.7°C 时, 组成 $x_A = 0.600$ 的溶液的蒸气总压和气相组成。

(2) 136.7°C 时, 如果气相中两种物质的蒸气压相等, 求蒸气总压及溶液的组成。

2. (15 分) $1\text{mol O}_2(\text{g})$ 理想气体分别经下列过程从 300K , $10p^\circ$ 变到 p° : (1) 绝热可逆膨胀, (2) 等温可逆膨胀。请分别求算各过程 W , Q 及 O_2 的 ΔU_m ,

ΔH_m , ΔS_m , ΔA_m , ΔG_m 。

已知 $\text{O}_2(\text{g})$ 的 $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$, $S_m^\ominus(300\text{K}) = 205.22\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$T_1^\gamma (P_1/P_2)^{1-\gamma} = 155.4$, $\ln(155.4/300) = -0.658$, $\ln 10 = 2.3026$

3. (15 分) 下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(630\text{K}) = 44.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

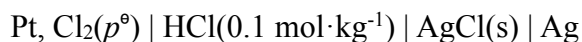


(1) 求该反应的 $K_p^\ominus(630\text{K})$ 及 630K 时 HgO(s) 的分解压力;

(2) 若反应开始前容器中含有 p° 的 $\text{O}_2(\text{g})$, 求在 630K 达平衡后与 HgO(s) 共存的气相中 Hg 的分压。

已知 $\exp(-8.46) = 2.123 \times 10^{-4}$, $(2.123 \times 10^{-4}/4)^{1/3} = 0.038$

4. (15 分) 对于下列电池



已知 298K 时, AgCl 的标准摩尔生成焓为 $-127035\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag 、 AgCl 和

$\text{Cl}_2(\text{g})$ 在 298K 时的标准摩尔熵分别为 42.702、96.11 和 $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求算 298 K 时：(1) 电池的电动势；(2) 电池可逆操作时的热效应；(3) 电池电动势的温度系数；(4) AgCl 的分解压。

已知 $\exp(-43.03) = 2.053 \times 10^{-19}$

5. (15 分) 已知 270K, 冰与过冷水的蒸气压分别为 0.4754kPa 和 0.4892kPa, 冰与水的比热为 $2.067 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。比容分别为 $1.091 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。冰在 273K 标准摩尔熔化焓为 $6012 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请求算 p^θ 下, 270K 过冷水变为冰的 ΔS_m^θ , ΔH_m^θ , ΔG_m^θ 。

四、简答题 (50 分)

1. (15 分) 判断正误 (在题后的括弧内标记 “√” 或 “×”, 并做简单解析):

(1) 一个放热反应, 其平衡常数随温度的增加而减小。() (3 分)

(2) 某反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 是反应达平衡时的 Gibbs 自由能增量。() (3 分)

(3) 对于气相反应而言, 由于反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 仅为温度的函数, 故 K_p^θ 与 p 无关。() (3 分)

(4) 体系经不可逆循环后 $\Delta S > 0$ 。() (3 分)

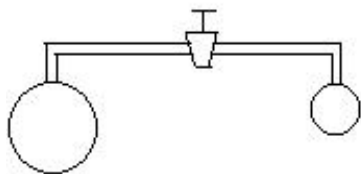
(5) 理想气体的内能仅是温度的函数, 在 373K, 水在等温下变为水气, 设水气为理想气体, 则 $\Delta U = 0$ 。() (3 分)

2. (10 分) 在 H_2AsO_3 稀溶液中, 通入过量的 H_2S 气体生成 As_2S_3 溶胶, 试判断该胶粒所带电性。若用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, MgSO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 去聚沉, 请按聚沉值大小排顺序。

3. (10 分) 请根据所学的物理化学知识解释下面现象的基本原理。

(1) 平板玻璃之间放些水, 再叠在一起。要想将其分开, 需要费很大的力才行, 何故? (5 分)

(2) 玻璃管两端各有一大一小肥皂泡, 若将中间的活塞打开使两气泡相通, 将发生什么变化? 到何时小肥皂泡不再变化? (5 分)



4. (15 分) 已知 Hg-Tl 二组分体系的数据如下:

物质	Hg	Tl ₂ Hg ₆	Tl	最低共熔点 E ₁ w(Tl) = 8%	最低共熔点 E ₂ w(Tl) = 41%
熔点/°C	-39	15	303	-60	0.4

- (1) 绘制其温度-组成相图; (5 分)
- (2) 指出各相区、水平线段、交点的相数; (6 分)
- (3) 为扩大低温测量范围, 应选什么组成的 Hg-Tl 混合物做温度计较合适? (4 分)