

太原理工大学 2013 年攻读硕士研究生入学试题

考试科目: 物理化学 A 科目代码: 705

分值: 150

考生注意: 请标明题号将答案做在答卷纸上, 做在试题上不计分

一 单项选择题 (下列小题备选答案: a、b、c 和 d 中只有一个是正确的, 请将题号及答案标号写在答卷纸上, 共 30 分)

- 在相图上, 当系统处于哪一点时只存在一个相
  - 恒沸点
  - 熔点
  - 低共熔点
  - 临界点
- 非理想气体的节流膨胀过程中, 则下列那组热力学量变化正确
  - $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$
  - $Q < 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$
  - $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$
  - $Q > 0, \Delta H = 0, \Delta p > 0$
- 在温度  $T$  时, A 和 B 以物质的量比为 2:1 的比例组成理想液态混合物, 已知此时  $p_A^*$  和  $p_B^*$  分别为 91.191 kPa 和 30.397 kPa, 则平衡时在气相中 A 和 B 的摩尔分数比  $y_A: y_B$  应为
  - 8: 1
  - 6: 1
  - 4: 1
  - 2: 1
- 已知在水的下列各种状态中, 化学势  $\mu(l)$ 
  - (1) 100°C, 101.325 kPa 液态水,  $\mu(1)$ ; (2) 100°C, 101.325 kPa 气态水,  $\mu(2)$ ;
  - (3) 100°C, 401.325 kPa 气态水,  $\mu(3)$ ; (4) 100°C, 201.325 kPa 液态水,  $\mu(4)$ 。
  - $\mu(1)$
  - $\mu(4)$
  - $\mu(3)$
  - $\mu(2)$
- 已知某化学反应在 300 K 时,  $\Delta_r H_m^\circ(300K) > 0$ , 反应的  $\Delta C_p = \sum \nu_B C_p(B) > 0$   
则在高于 300 K 的某一温度  $T$  时, 一定
  - $\Delta_r H_m^\circ(T) > 0$
  - $\Delta_r H_m^\circ(T) = 0$
  - $\Delta_r H_m^\circ(T) < 0$
  - $\Delta_r H_m^\circ(T)$  无法估计
- 在 25°C 时, 化学反应若严格遵循“ $\Delta_r G_m^\circ$ ”, 即摩尔反应吉布斯自由能-反应进度”的曲线进行, 则反应最终处于
  - 曲线的最低点
  - 曲线最高点
  - 曲线上每一点
  - 最低点与起始点之间
- 对于某反应, 若反应物的半衰期  $t_{1/2}$  与反应物的初始浓度无关, 则该反应是
  - 零级反应
  - 一级反应
  - 二级反应
  - 三级反应
- $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液的离子平均活度因子  $\gamma_\pm = 0.265$ , 则其离子平均活度  $a_\pm$  是
  - $3.48 \times 10^{-4}$
  - $2.48 \times 10^{-2}$
  - $4.21 \times 10^{-2}$
  - $1.47 \times 10^{-2}$
- 已知 25°C 时,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$  的无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$  分别为  $1.499 \times 10^{-2}$ ,  $2.487 \times 10^{-2}$ ,  $1.265 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  为
  - $0.277 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $1.721 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $2.253 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $2.721 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- 从极化曲线可以看出, 过电位 (超电势)  $\eta$  随电流密度  $j$  增加而发生的变化是
  - 在电解池, 阴极过电位  $\eta_c$  随电流密度  $j$  增加而增大
  - 在电解池, 阳极过电位  $\eta_a$  随电流密度  $j$  增加而减少
  - 在原电池中, 阴极过电位  $\eta_c$  不随电流密度  $j$  改变
  - 在原电池, 阴极过电位  $\eta_c$  随电流密度  $j$  增加而减少
- 下列公式中, 不属于纯液体的表面张力的定义式是
  - $(\frac{\partial G}{\partial A})_{T,p}$
  - $(\frac{\partial H}{\partial A})_{T,p}$
  - $(\frac{\partial A}{\partial A_p})_{T,p}$
  - $(\frac{\partial U}{\partial A_s})_{T,p}$

太原理工大学 2013 年攻读硕士研究生入学试题

考试科目: 物理化学 A

科目代码: 705

分值: 150

12. 由两种  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可形成三种水合盐:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。在常温下, 将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  投入冰-水混合物中达到三相平衡, 若一相是冰, 一相是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液, 则另一相是

- a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$       b  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$       c  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$       d  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

13. 若某液体在毛细管内呈凹液面, 则该液体在毛细管中的液面将

- a 难以判断      b 沿毛细管下降      c 不上升也不下降      d 沿毛细管上升

14. 对于  $\text{AgBr}$  的水溶液, 当以  $\text{KBr}$  为稳定剂时胶团结构式为:  $[(\text{AgBr})_m n\text{Br}^{-(n-x)}\text{K}^+]^x \cdot x\text{K}^+$ , 其中称为胶粒的是

- a  $(\text{AgBr})_m$       b  $(\text{AgBr})_m n\text{Br}^-$       c  $[(\text{AgBr})_m n\text{Br}^{-(n-x)}\text{K}^+]^x$       d  $[(\text{AgBr})_m n\text{Br}^{-(n-x)}\text{K}^+]^x \cdot x\text{K}^+$

15. 将高分子电解质溶液用半透膜隔开, 则在半透膜两侧存在

- a 唐南平衡      b 丁达尔效应      c 电泳      d 沉降平衡

二 判断 (请将你认为正确的表述题号及“√”, 错误的将题号及“×”写在答题纸上, 共 14 分)

1.  $\Theta = \frac{h\nu}{k}$  为转动特性温度。

2.  $(\frac{\partial U}{\partial n_i})_{S, V, n(C, n \neq i)}$  是偏摩尔热力学能, 不是化学势。

3. 稀薄溶液中的溶质遵守亨利定律, 溶剂遵守拉乌尔定律。

4. 凡是遵守能量转化与守恒定律的一切过程不一定都能自发进行。

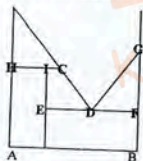
5. 依据相律, 恒沸混合物的沸点不随外压力的改变而改变。

6. 化学反应过渡态理论, 比碰撞理论更合理。

7. 由  $dU = TdS - pdV$  可知, 当理想气体向真空膨胀时, 尽管  $dU=0$ ,  $pdV=0$ , 但  $dS>0$ 。

三、填空 (将正确的表述简明扼要地连同序号 a, b, c... 写在答题纸上, 共 12 分)

1. 如图 (温度-组成图), 若 A、B 为固体, 指出: DFG 区有 ( ) 相, 其中有 ( ) 相, ( ) 相, 线 EDF 为 ( ) 相线, 其中有 ( ) 相、( ) 相, D 为 ( ) 点, I 点为 ( ) 化合物。



若 A、B 为固体, 指出: DFG 区有 ( ) 相, 其中有 ( ) 相, ( ) 相, 线 EDF 为 ( ) 相线, 其中有 ( ) 相、( ) 相, D 为 ( ) 点, I 点为 ( ) 化合物。

2. 反应  $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ , 在  $400^\circ\text{C}$  时达到平衡,  $\Delta_r H_m^\ominus = 133.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 为使平衡向右移动, 可采取的措施有: ( ) a, ( ) b, ( ) c, ( ) d。

四、证明 (共 18 分)

1. 对范德华气体, 证明  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$

2. 证明化学势与压力的关系  $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, p_B, p_C} = V_B$

太原理工大学 2013 年攻读硕士研究生入学考试

考试科目: 物理化学 A 科目代码: 705

分值: 150

3.  $dH = C_p dT + \left\{ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp$

五、分析现象、解释 (共 12 分)

- 1、在涉及固相的多相反应中, 粉碎固相会提高反应的自发性
- 2、 $H^+$ 、 $OH^-$  的无限稀释摩尔电导率比其他离子的大许多
- 3、温度对光化学反应影响很小

六、计算 (共 64 分)

1、空气和甲醇蒸汽通过银催化剂后, 可以得到甲醛。在反应过程中银逐渐失去光泽, 并且有些碎裂。试根据下述数据, 说明在 823K 及气体的压力为标准压力时是否有可能形成氧化银。

$Ag_2O(s): \Delta_f G_m^\ominus = -10.82 \text{ kJ/mol}, \Delta_f H_m^\ominus = -30.57 \text{ kJ/mol}$

在 298-823K 的温度区间各物质的平均比热为

$O_2: 29.36 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}, Ag_2O: 65.56 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}, Ag: 25.49 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}$

2、一级平行反应



的动力学数据如下:

反应	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A / \text{s}^{-1}$
①	108.8	$10^{13}$
②	83.68	$10^{13}$

- (1) 提高温度, 哪一个反应的反应速率增加较快?
- (2) 能否通过提高反应温度, 使  $k_1$  大于  $k_2$ ?
- (3) 如将温度由 300K 增高至 1000K, 产物中  $B$  和  $C$  的分布将如何变化?

3、求  $NO(g)$  在 298 K 及 101.325 kPa 时的摩尔热力学能和摩尔焓。已知  $NO$  的转动特征温度为 2.42 K, 电子基态简并度都为 2, 忽略振动和电子激发的贡献。

4、已知 298K 时  $H_2O(l)$  的标准摩尔 Gibbs 函数和生成焓分别为:  $\Delta_f G_m^\ominus = -237.14 \text{ kJ/mol}, \Delta_f H_m^\ominus = -285.77 \text{ kJ/mol}$

- (1) 设计出原电池, 写出表达式;
- (2) 写出电池的电极反应与电池反应;
- (3) 计算 298K 时, 电池电动势和电池温度系数;
- (4) 若温度系数为一常数, 计算 0℃ 时该电池的电动势。

共 3 页 第 3 页