

聊城大学 2011 年硕士研究生入学考试初试试题

考试科目	[815]物理化学	B 卷
适用专业	材料物理与化学	
注意事项：1、本试题共 6 道大题（共 57 个小题），满分 150 分。 2、本卷为试题，答题另有答题纸，答案一律写在答题纸上，写在该试题纸上或草稿纸上无效。 3、答题必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔书写，其它均无效。 4、特殊要求携带的用具请注明，没有特殊要求填“无”。_____带计算器		
一、单项选择题（共 20 题，每小题 2 分，共 40 分） 1. 一定量的理想气体，从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态，终态体积分别为 V_1 、 V_2 ：（ ） (A) $V_1 < V_2$ (B) $V_1 = V_2$ (C) $V_1 > V_2$ (D)无法确定 2. 对于理想气体，下述结论中正确的是：（ ） (A) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = 0$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0$ (C) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ (D) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ 3. 热力学基本方程 $dG = -SdT + VdP$ 可适用于下述哪一个过程：（ ） (A)298K, p^θ 的水蒸发过程 (B)电解水制取氢 (C)理想气体真空膨胀 (D) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 未达平衡 4. 可逆机的效率最高，在其它条件相同的情况下由可逆机牵引火车，其速度将：（ ） (A)最快 (B)最慢 (C)中等 (D)不确定 5. 热力学第三定律可以表示为：（ ） (A)在 0K 时，任何晶体的熵等于零 (B)在 0K 时，任何完整晶体的熵等于零 (C)在 0℃时，任何晶体的熵等于零 (D)在 0℃时，任何完整晶体的熵等于零 6. 在 α 和 β 两相中均有 A 和 B 两种物质，当达到相平衡时，下列哪种说法是正确的：（ ） (A) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$ (B) $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ (C) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$ (D) $\mu_A^\beta = \mu_B^\beta$ 7. 下列偏微分公式中，哪一个不是化学势的表达式：（ ） (A) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C(n_C \neq B)}$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C(n_C \neq B)}$ (C) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,P,n_C(n_C \neq B)}$ (D) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C(n_C \neq B)}$ 8. 将非挥发性溶质溶于溶剂中形成稀溶液时，将引起：（ ） (A)沸点升高 (B)熔点升高 (C)蒸气压升高 (D)都不对 9. 2mol A 物质和 3mol B 物质在等温等压下混和形成液体混合物，该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $1.79 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $2.15 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则混合物的总体积为：（ ） (A) $9.67 \times 10^{-5} \text{m}^3$ (B) $9.85 \times 10^{-5} \text{m}^3$ (C) $1.003 \times 10^{-4} \text{m}^3$ (D) $8.95 \times 10^{-5} \text{m}^3$		
第 1 页（共 5 页）		

10. FeCl_3 和 H_2O 能形成 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 四种水合物, 该系统的独立组分数 C 和在恒压下最多可能平衡共存的相数 Φ 是: ()
- (A) $C=2, \Phi=3$ (B) $C=2, \Phi=4$ (C) $C=3, \Phi=4$ (D) $C=3, \Phi=5$
11. 理想气体反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, K_p^θ 与 K_p 之间的关系为: ()
- (A) $K_p^\theta = K_p$ (B) $K_p^\theta = K_p / P^\theta$ (C) $K_p^\theta = K_p \cdot P^\theta$ (D) $K_p^\theta = K_p (P^\theta)^2$
12. 下列溶液中哪个溶液的摩尔电导率最大: ()
- (A) 0.1M 的 HCl 水溶液 (B) 0.001M 的 HCl 水溶液
(C) 0.001M 的 KOH 水溶液 (D) 0.001M 的 KCl 水溶液
13. 强电解质溶液的电导率和浓度的关系是: ()
- (A) 电导率随浓度的增加而增大 (B) 电导率随浓度的增加而减小
(C) 电导率随浓度的增加先增加后减小 (D) 电导率随浓度的增加先减小后增加
14. 用界面移动法测量离子迁移数中, 应选用下列哪一对电解质溶液: ()
- (A) HCl 与 CuSO_4 (B) H_2SO_4 与 CdCl_2 (C) CuCl_2 与 CuSO_4 (D) HCl 与 CdCl_2
15. 下列电池中, 哪个电池的电动势与 Cl^- 离子的活度无关? ()
- (A) $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{Pt}$ (B) $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) || \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$
(C) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{Pt}$ (D) $\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$
16. 某反应完成 50% 的时间是完成 75% 到完成 87.5% 所需时间的 1/16, 该反应是: ()
- (A) 二级反应 (B) 三级反应 (C) 0.5 级反应 (D) 0 级反应
17. 某温度时, 平行反应的 k_1 和 k_2 分别为 0.008 和 0.002 min^{-1} , 那么 100min 后 A 的转化率为: ()
- (A) 100% (B) 81.9% (C) 44.9% (D) 63.2%
18. 下列说法中不正确的是: ()
- (A) 任何液面都存在表面张力 (B) 平面液体没有附加压力
(C) 弯曲液面的附加压力指向曲率中心 (D) 弯曲液面的表面张力方向指向曲率中心
19. 下列性质中既不属于溶胶动力性质又不属于电动性质的是: ()
- (A) 沉降平衡 (B) 电导 (C) 沉降电势 (D) 布朗运动
20. 电动电势 ξ 是指: ()
- (A) 滑动面与溶液本体的电势差 (B) 固体表面与溶液本体的电势差
(C) 紧密层和扩散层分界处与溶液本体的电势差 (D) 固体表面与滑动表面的电势差

二、填空题 (共 10 题, 每空 1 分, 共 20 分)

- 一定量理想气体节流膨胀过程中: $\mu_{J, T} = \underline{\hspace{2cm}}$, $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 等温、等压下, 理想液态混合物混合过程 $\Delta_{\text{mix}} S \underline{\hspace{2cm}} 0$, $\Delta_{\text{mix}} G \underline{\hspace{2cm}} 0$, $\Delta_{\text{mix}} V \underline{\hspace{2cm}} 0$ (填 $<$ 、 $>$ 或 $=$)。
- 只有 $\underline{\hspace{2cm}}$ 性质才有偏摩尔量, 而偏摩尔量本身是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 性质。
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在真空容器中, 分解成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{CaO}(\text{s})$ 达平衡, 系统的独立组分数 $C = \underline{\hspace{2cm}}$, 自由度 $f = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

5. 在二组分系统具有最大负偏差的温度-组成图中, 最高点称为最高恒沸点, 该组成对应的混合物称为最高恒沸混合物, 其组成随_____而变。
6. 已知在 $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{FeO}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $K_1^{\theta} = 0.852$, $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $K_2^{\theta} = 3.4 \times 10^{-13}$, 则在相同温度下, 反应 $\text{FeO}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K_3^{\theta} =$ _____。
7. 电解时电流密度越大, 超电势_____, 则外加的电压要_____, 所消耗的能量_____。
8. 光化学反应的初级反应 $A + h\nu \rightarrow A^*$, 此初级反应的反应速率一般只与_____有关, 而与_____无关。
9. 对于 AgI 溶胶, 当以 AgNO_3 为稳定剂时, 其胶团的结构为: _____, 在 NaCl 、 MgSO_4 、 NaNO_3 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 四种电解质中, 聚沉能力最弱的是_____。
10. 丁铎尔效应的实质是胶粒对光的_____作用。根据瑞利公式可知, 入射光的波长越短, 丁铎尔效应越_____。

三、判断题 (共 20 题, 每题 1 分, 共 20 分), 正确的标“√”, 错误的标“×”

1. 根据热力学第一定律, 因为能量不能无中生有, 所以一个系统若对外做功, 必须从外界吸收热量。 ()
2. 理想气体绝热自由膨胀过程中, $\Delta H=0$ 。 ()
3. 理想气体的等温膨胀过程, $\Delta U=0$, 系统所吸收的热全部变成了功, 这与 Kelvin 的说法不符。 ()
4. 系统达到平衡时, 熵值最大, Gibbs 自由能最小。 ()
5. 在一个绝热系统中, 发生了一个可逆过程, 系统从状态 1 变到了状态 2, 不论用什么方法, 系统再也回不到原来的状态了。 ()
6. 溶液的化学势等于溶液中各个组分的化学势之和。 ()
7. 在同一溶液中, 若标准态规定不同, 则其相应的相对活度也就不同。 ()
8. 在相同温度下, 浓度相同的氯化钾和食盐水溶液的渗透压相等。 ()
9. 将金粉和银粉混合加热至熔融, 再冷却至固态, 它们已成为一相。 ()
10. 某一反应的平衡常数是一个不变的常数。 ()
11. 离子的迁移数是指该离子分担导电任务的分数, 同一种离子在不同的电解质溶液中的迁移数总是相同的。 ()
12. 电池在不可逆放电时, 随电流密度的增大, 阳极的电极电势变得更正。 ()
13. 若反应的半衰期与反应物初始浓度成正比时, 此反应为零级反应 ()
14. 碰撞理论认为, 只要反应物分子相互碰撞就可以进行反应。 ()
15. 一个光化学反应的量子效率一定小于 1。 ()
16. 催化剂在反应前后其化学性质和物理性质皆不变。 ()

17. 气体在固体表面上发生等温吸附过程时, 其 $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$ 。()
18. 两块平板玻璃间沾有水滴, 难以分开, 是由于附加压力的存在。()
19. 溶胶是热力学上不稳定而动力学上稳定的高度分散的多相系统。()
20. ξ 的数值越小, 溶胶稳定性越高。()

四、计算题 (共 5 题, 共 50 分)

1. (10 分) 1mol 单原子理想气体始态为 273K、 p^θ , 经绝热可逆膨胀至压力减少一半。试计算上述过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。(已知 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 273K、 p^θ 下该气体的摩尔熵为 $100\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
2. (10 分) 在 $T=268.2\text{K}$ 和 p^θ 时, 1mol 液态苯凝固, 放热 9874J, 求苯凝固过程中的 ΔS , 并判断过程的自发性。已知苯的熔点为 278.7K , $\Delta_{\text{fus}}H_m^\theta = 9916\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(l)=126.80\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(s)=122.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
3. (10 分) 液体 A 与 B 能形成理想液态混合物, 在 343K 时, 1molA 与 2molB 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66kPa。若在液态混合物中再加入 3mol 纯 A, 则液态混合物的总蒸气压为 70.93 kPa。求
- (1) P_A^* 和 P_B^* ;
- (2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 和 B 各自的摩尔分数。
4. (10 分) 已知电池: $\text{Pb}(s)|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(a_{\text{Pb}^{2+}}=1)||\text{AgNO}_3(a_{\text{Ag}^+}=1)|\text{Ag}(s)$, 298K 条件下, 求解:
- (1) 写出上述电池的电极反应及电池反应;
- (2) 计算电池电动势的 E , $\Delta_r G_m$; 并判断电池反应能否自发进行?
- (3) 计算电池电动势的温度系数。
- 已知该电池反应的 $\Delta_r H_m^\theta = -212.858\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta = -0.1265\text{V}$, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = 0.7994\text{V}$ 。
5. (10 分) 气体 A 的分解反应为: $\text{A}(\text{g}) \rightarrow 2\text{B}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{C}(\text{g})$, 其反应速率常数为 $k=4.8\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$, 求:
- (1) 反应的半衰期;
- (2) 求 10 分钟时反应的转化率;
- (3) 若 A 的初始压力为 50kPa, 问 10 分钟时系统的总压力为多少?

五、证明题 (10 分)

反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 的反应机理如下:

- (1) $2\text{NO} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{N}_2\text{O}_2$, E_1, E_{-1} 分别为正逆反应的活化能,
- (2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} 2\text{NO}_2$, 其活化能为 E_2 , 试用平衡假设法证明总反应的动力学方程

为 $\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$ ，并指出反应的表观活化能 E_a 与各基元反应的活化能之间的关系。

六、相图分析（10 分）

下图是 A, B 二组分凝聚系统定压相图。

- (1) 标出图中各相区的稳定相（3 分）和条件自由度数（3 分）；
- (2) 画出过点 a 的步冷曲线（4 分）。

