

四川理工学院 2011 年研究生入学考试业务课试卷

(满分: 150 分, 所有答案一律写在答题纸上)

招生专业: 化学工艺、应用化学

考试科目: 805 物理化学—A

考试时间: 3 小时

一、选择题 (共 20 题, 共 40 分)

- 1、实际气体处于下列哪种情况时, 其行为与理想气体相近()
A 高温高压 B 低温低压
C 低温高压 D 高温低压
2. 物质的量为 n 的单原子理想气体等压升高温度, 从 T_1 至 T_2 , ΔU 等于 ():
A $nC_{p,m}\Delta T$; B $nC_{v,m}\Delta T$;
C $nR\Delta T$; D $nR\ln(T_2/T_1)$
- 3、25°C 下反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$, $\Delta_r H_m^\theta = -90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为提高反应的平衡产率, 应采取的措施为 ()
A 升高温度和压力 B 降低温度和压力
C 降低温度, 升高压力 D 升高温度, 降低压力
- 4、影响理想气体化学反应标准平衡常数 K^\ominus 的因素有()
A. 压力 B. 温度 C. 催化剂 D. 惰性气体的数量
- 5、在 101325 Pa 下, 水、冰和水蒸气平衡的系统中, 自由度为 ()
A. 0 B. 1 C. 2 D. 3
- 6、 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 在真空容器中分解达到平衡 $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)}$ 系统中组分数, 相数, 自由度分别为 ()
A. $C=3, P=2, F=2$ B. $C=2, P=2, F=1$
C. $C=1, P=2, F=1$ D. $C=1, P=2, F=2$
7. 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
8. 下述说法何者正确:

- A. 水的生成热即是氧气的燃烧热 B. 水蒸汽的生成热即是氧气的燃烧热
 C. 水的生成热即是氢气的燃烧热 D. 水蒸汽的生成热即是氢气的燃烧热
 9. 把下列化学势与偏摩尔量区别开来

$$(1) \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq B} \quad (2) \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, P, n_C \neq B} \quad (3) \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C \neq B} \quad (4) \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C \neq B}$$

- A. (1)、(4)偏摩尔量, (2)、(3)化学势;
 B. (1)偏摩尔量, (2)化学势, (3)、(4)都不是;
 C. (1) 偏摩尔量, (2)、(4)化学势, (3)都不是;
 D. (2) 化学势, (3)、(4) 偏摩尔量, (1) 都不是。
10. 溶剂服从拉乌尔定律, 溶质服从亨利定律的二组份溶液是:
 A. 稀溶液 B. 理想溶液 C. 实际溶液 D. 共轭溶液
11. 主要决定于溶解在溶液中粒子的数目, 而不决定于这些粒子的性质的特性称为:
 A. 一般特性 B. 依数性特征 C. 各向同性特性 D. 等电子特性
12. 液态水在 373K, 100Kp 下汽化, 则过程的:
 A. $\Delta S=0$ B. $\Delta G=0$ C. $\Delta H=0$ D. $\Delta A=0$
13. 下列电池中, 电动势与 Cl^- 的活度无关的是 ()
 A. $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(a) \mid \text{Cl}_2(p^\theta) \mid \text{Pt}$
 B. $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(a_1) \parallel \text{KCl}(a_2) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$
 C. $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl}(a) \mid \text{Cl}_2(p^\theta) \mid \text{Pt}$
 D. $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\theta) \mid \text{HCl}(a) \mid \text{Cl}_2(p^\theta) \mid \text{Pt}$
14. 、半衰期为 10 天的某放射性元素净重 8g, 40 天后其净重为()
 A. 4g B. 2g C. 1g D. 0.5g
15. 某复杂反应的表观速率常数 k 与各基元反应速率常数之间的关系为 $k=k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$, 则表观活化能 E_a 与各基元反应活化能之间的关系为 ()
 A. $E_a = E_2 + 1/2(E_1 - 2E_4)$ B. $E_a = E_2 + (E_1 - E_4)1/2$
 C. $E_a = E_2 + 1/2(E_1 - E_4)$ D. $E_a = E_2 (E_1/2E_4)1/2$
16. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当加入合适的催化剂后, 反应速率提高 10 倍, 其平衡转化率将()

- A.大于 25% B.小于 25% C.不变 D.不确定
- 17、在恒温恒压下,可依据系统的哪个函数变值判断过程的自发性? ()
- A ΔS B ΔH C ΔU D ΔG
- 18、微小晶体与普通晶体相比较,性质不正确的是()
- A.微小晶体的饱和蒸气压大 B.微小晶体的溶解度大
- C.微小晶体的熔点较低 D.微小晶体的溶解度较小
- 19.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.1 mol C.1.5mol D.2mol
- 20.在恒定温度下,增大压力,反应 $\text{CaCO}_3(\text{s})=\text{CaO}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$ 移动的方向为:
- A.正反应 B.逆反应 C.不移动 D.不能确定

二、填空题(共 15 分, 每空 1 分)

- 25°C 时,10g 某溶质溶于 1dm^3 溶剂中,测出该溶液的渗透压 $\Pi=0.4000\text{kPa}$.该溶质的相对分子质量为_____。
- 1 mol 理想气体由 298K,100kPa 作等温可逆膨胀,若过程 $\Delta G=-2983\text{J}$,则终态压力为_____。
- 298K 时,0.5mol A 与 0.5mol B 形成理想液态混合物,则混合过程的 $\Delta S=$ _____。
- 理想气体绝热可逆膨胀, Q _____ 0, ΔS _____ 0。
- 在溶剂中加入非挥发性溶质形成稀溶液后,就会使溶液的 _____降低、 _____升高、 _____下降,这种现象叫做_____。
- 光化学反应的初级反应速率一般只与_____有关,与_____无关,所以光化学反应是_____。
- 相是热力学体系中_____和_____完全均匀的部分。
- 润湿液体在毛细管中上升的高度与毛细管内径成_____关系。

三、计算题 (4 小题, 共 60 分)

1、1 mol 双原子分子理想气体在 0 °C、101.3 kPa 下恒温可逆膨胀到 0.224 m³, 试计算此过程 Q, W, ΔU, ΔH, ΔS, ΔS(环)及 ΔG。(15 分)

2、某化合物分解反应的活化能 $E_a = 1.4043 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知 557K 时该反应速率常数 $k_1 = 3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 现在要控制此反应在 10min 内, 转化率达到 90%, 试问反应温度应控制在多少度? (15 分)

3、NH₄HS 按下式解离 $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$ 在 298K 的解离压力为 66.66kPa, 若在某容器内已含有 40.00kPa 的氨, 再投入足量的固态 NH₄HS, 则平衡后容器内的总压力为多少? 气相中各组分的分压力各为多少? (15 分)

4、对如下图式表示的电池: $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(a=1)||\text{Cu}^{2+}(a=0.01)|\text{Cu}$; 测得 298.15K 时的温度系数为 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, $E^\theta(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.3402 \text{ V}$, $E^\theta(\text{Cl}^-|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}) = 0.2223 \text{ V}$, 以电子得失数为 $z=2$ 计, $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$

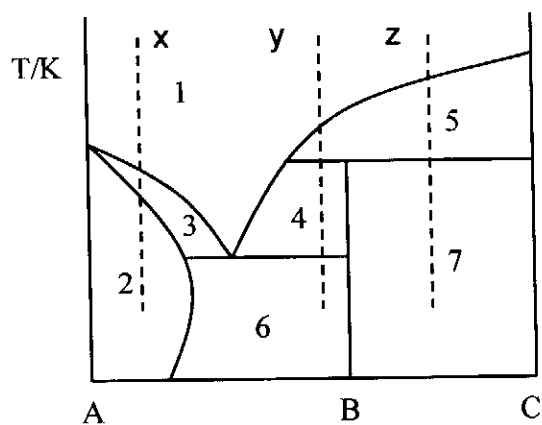
(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 计算该原电池在 25 °C 时在题给条件下的电动势 E, 原电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$

(3) 25 °C 时平衡常数 K^θ 为多少? (15 分)

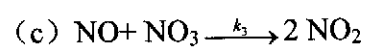
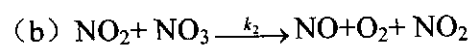
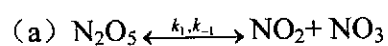
四、相图分析题 (20 分)

标准压力下, A、B 两组分形成的凝聚系相图如图所示。标明各相区相态、自由度; 并画出 x, y, z 点冷却的步冷曲线。



五、证明题 (15 分)

N_2O_5 分解反应的历程如下:



(1) 当用 O_2 的生成速率表示反应的速率时, 试用稳态近似法证明

$$r_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

(2) 设反应 (b) 为决速步, 反应 (a) 为快平衡, 用平衡假设写出反应的速率表示式 r_2 。