

山东师范大学

硕士研究生入学考试试题

考试科目： 物理化学

- 注意事项：1. 本试卷共 5 道大题（共计 31 个小题），满分 150 分；（考生可使用普通计算器）
2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。

一、单项选择题：（每小题 3 分，共 45 分）

1、373.15K 和 P^* 下 1mol 液态水向真空蒸发为 373.15K 和 P^* 下的水蒸汽，则该变化过程的 ΔG ：

(A) >0 ； (B) <0 ； (C) $=0$ ； (D) 其值不确定

2、若一化学反应的 $\Delta C_p=0$,则该反应的

- (A) ΔH 、 ΔG 、 ΔS 都不随温度而变。
(B) ΔH 不随温度而变,而 ΔG 、 ΔS 随温度而变。
(C) ΔH 和 ΔS 不随温度而变,而 ΔG 随温度而变。
(D) ΔH 、 ΔG 、 ΔS 都随温度而变。

3、气相反应 $2NO(g)+O_2(g)=2NO_2(g)$ 是放热的,当反应达到平衡时,可采用下列哪组条件,使平衡向右移动。

- (A) 降低温度和降低压力； (B) 升高温度和增大压力；
(C) 升高温度和降低压力； (D) 降低温度和增大压力。

4、相同始终态，不可逆途径的熵变与可逆途径的熵变之关系是：

- (A)前者大； (B)后者大； (C)相等； (D)视具体情况而定；

5、在绝热体积恒定的容器中发生一化学反应,使容器温度,压力均增加,则过程的

(A) $\Delta U > 0, \Delta H > 0$; (B) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$;

(C) $\Delta F < 0, \Delta S > 0$; (D) $\Delta F < 0, \Delta U > 0$;

6、气体 B 在液体 A 中溶解,其亨利系数大说明:

(A) 溶质 B 挥发能力小; (B) 定压下 B 的溶解度小;

(C) 溶剂挥发能力小; (D) B 浓度一定时 B 平衡分压小;

7、298K, 1atm 下苯与甲苯形成理想溶液,第一份溶液的体积为 2 升,苯的摩尔分数为 0.25,化学势为 μ_1 ,第二份溶液的体积为 1 升,苯的摩尔分数为 0.5,化学势为 μ_2 ,则 μ_1 与 μ_2 的关系为:

(A) $\mu_1 > \mu_2$; (B) $\mu_1 < \mu_2$; (C) $\mu_1 = \mu_2$ (D) 不确定

8、 $S = k \ln \Omega$, 式中的 Ω 为

(A) 体系的总微观状态数; (B) 一种分布的微观状态数;

(C) 各种微观状态出现的几率; (D) 各种分布出现的几率;

9、对反应 $aA + bB = gG + hH$ 有

$$-dC_A/dt = k_A C_A^a C_B^b; \quad dC_G/dt = k_G C_A^a C_B^b;$$

$$-dC_B/dt = k_B C_A^a C_B^b; \quad dC_H/dt = k_H C_A^a C_B^b;$$

下列关系式中正确的是:

(A) $k_A = k_B = k_G = k_H$; (B) $b k_A = a k_B = h k_G = g k_H$;

(C) $a k_A = b k_B = g k_G = h k_H$; (D) $k_A/a = k_B/b = k_G/g = k_H/h$;

10. 恒温下某电解质溶液浓度由 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变为 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其摩尔电导率

(A) 减小; (B) 增大; (C) 不变; (D) 不能确定

11、对于电池 $\text{Ag(s)} \mid \text{AgNO}_3(\text{a}_1) \parallel \text{AgNO}_3(\text{a}_2) \mid \text{Ag(s)}$ ，当电池反应达到平衡时，有

(A) $E = E^\ominus = 0$; (B) $E > E^\ominus = 0$

(C) $E < E^\ominus = 0$; (D) $E \neq E^\ominus = 0$

12、某反应 $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow \text{P}$ ，速率方程应为：

(A) $-\text{d}C_{\text{A}}/\text{d}t = k_{\text{A}}C_{\text{A}}C_{\text{B}}^2$; (B) $-\text{d}C_{\text{B}}/\text{d}t = k_{\text{B}}C_{\text{B}}^2$;

(C) $\text{d}C_{\text{P}}/\text{d}t = k_{\text{P}}C_{\text{A}}C_{\text{B}}^2$; (D) 只能通过实验测定；

13、电池不可逆放电时，随电流密度的增加，

(A) 阳极超电势升高，阴极超电势降低；

(B) 阳极超电势降低，阴极超电势升高；

(C) 正、负极超电势均升高；

(D) 正、负极超电势均降低；。

14、298K 和 1atm 下，若将 Pb 和 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液的反应放在可逆电池中进行，可对外做电功 91.84KJ，同时电池吸热 213.6KJ，则该过程中：

(A) $\Delta U > 0, \Delta S > 0$; (B) $\Delta U < 0, \Delta S < 0$

(C) $\Delta U > 0, \Delta S < 0$; (D) $\Delta U < 0, \Delta S > 0$

15、对弯曲液面上的蒸气压的描述正确的是：

(A) 大于平面液体的蒸气压； (B) 小于平面液体的蒸气压；

(C) 大于或小于平面液体的蒸气压； (D) 以上说法都不对。

二、填空题：（每小题 3 分，共 15 分）

1、公式 $\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1)$ 的使用条件为：_____ ① _____

2、在孤立体系中，_____ ② _____ 的过程一定不能进行。

3、对一确定组成的溶液来说，如果我们对组分 B 选取不同的标准态，则 B 的活

度及活度系数 ③。

4、理想气体节流膨胀过程的 ΔS ④ 0。 (填“>”、“<”或“=”)

5、任何化学反应的半衰期都与 ⑤。

三. 是非题: (每小题 3 分, 共 15 分, 对者打“√”, 错者打“×”)

1、体系由始态 A 经不同的不可逆过程到达终态 B, 其熵的改变值各不相同。

(1)

2、 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 部分分解为 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}), \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g})$ 达成平衡, 则组分数

为 2, 自由度为 2。

(2)

3、一个化学反应在电池中等温等压可逆地进行, 其 ΔS 的求算可以用公式

$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$ 计算。

(3)

4、某一级反应在一定条件下平衡转化率为 25%, 当有催化剂存在时, 其平衡

转化率仍等于 25%

(4)

5、纯液态水实际冷却结晶的温度常较正常冰点低, 其根本原因是新生微晶

的化学势低。

(5)

四. 计算题: (共 65 分)

1、(14 分) 已知 298K、P^{*} 压力下, 反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的

$\Delta_f H_m^\ominus = -136.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus = -1556 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; CO_2

(g) 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成焓

$\Delta_f H_m^\ominus = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(1) 求 298K 时乙烯的标准生成焓。

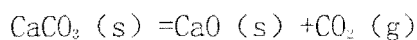
(2) 求 298K 时乙烯的标准燃烧焓。

2、(15 分) 研究平衡 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ 得到如下结果:

T(K)	总压(atm)	平衡混合物中 CO ₂ 的摩尔百分数
1073	2.57	26.45%
1173	2.30	6.92%

已知反应 $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ 在 1173K 的 $K_p^\ominus = 1.25 \times 10^{-16}$, 在 1173K, 石墨的燃烧焓为 -390.66 kJ/mol , 请计算反应 $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 在 1173K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

3、(12分) 碳酸钙在密闭容器中加热分解产生氧化钙和二氧化碳并达到平衡:



已知 298K 时的数据如下:

	CaO (s)	CO ₂ (g)	CaCO ₃ (s)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹):	-635.1	-393.51	-1206
$\Delta_f G_m^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹):	-604.2	-394.38	-1128.8

(1) 体系的物种数 S、组分数 C、相数 Φ 各为多少?

(2) 求 298K 时分解反应的 K_p^\ominus 。

(3) 求 CaCO₃ (s) 在压力为 101.325kPa 时的分解温度。

(设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关)

4、(12分) 某有机化合物 A, 在酸的催化下发生水解反应, 在 323K、 $\text{pH}=5$ 的溶液中进行反应时, 半衰期为 69.3min, 在 $\text{pH}=4$ 时, 半衰期为 6.93min, 且在不同的 pH 时, 半衰期与 A 的初始浓度无关。设反应的速率方程为 $r = kC_A^\alpha C_H^\beta$,

回答:

(1) α 、 β 的值各为多少?

(2) 323K 时的 k ;

(3) 323K、 $pH=3$ 时, A 水解 80%所需的时间。

5、(12分) 在 1atm, 25°C 下, 反应: $\text{Ag}(s) + 1/2\text{Cl}_2(g) = \text{AgCl}(s)$ 的 $\Delta H = -127.03\text{KJ}$, 若将反应装置成可逆电池, 对外做了电功 109.72KJ。

(1) 求上述反应在 1atm, 25°C 下进行的 ΔG 和 ΔS ;

(2) 求上述反应的可逆热 $Q_{\text{可}}$ 。

(3) 当上述反应不在电池中而在反应器中 (即 $W_f=0$) 进行时, 其 Q 为何值。

五、证明题 (10分)

对于状态方程为 $PV_m = RT + bP$ (b 为大于零的常数) 的气体, 证明:

1mol 该气体在等温过程中的 $\Delta S = R \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b}$