

绍兴文理学院 2014 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

报考专业: 无机化学、有机化学 考试科目: 物理化学

科目代码: 821

注意事项: 本试题的答案必须写在规定的答题纸上, 写在试题上不给分。

一、选择题 (共 30 分, 每小题 2 分)

1. 当用压缩因子 $Z = pV/nRT$ 来讨论实际气体时, 若 $Z > 1$, 则表示该气体: ()
- (A) 易于压缩 (B) 不易压缩
(C) 易于液化 (D) 不易液化
2. H_2O 的 $T_c=647.4\text{ K}$, $p_c=221.2\times 10^5\text{ Pa}$, H_2S 的 $T_c=373.6\text{ K}$, $p_c=90.1\times 10^5\text{ Pa}$ 。则两者的范德华常数 a, b 的大小: ()
- (A) H_2O 的 a 值大, b 值小 (B) H_2O 的 a 值大, b 值大
(C) H_2O 的 a 值小, b 值小 (D) H_2O 的 a 值小, b 值大
3. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则其终态的温度、体积和体系的焓变必定是: ()
- (A) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$
(B) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$
(C) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$
(D) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, \Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$
4. 1 mol 单原子分子理想气体, 从 273 K , 202.65 kPa , 经 $pT=\text{常数}$ 的可逆途径压缩到 405.3 kPa 的终态, 该气体的 ΔU 为: ()
- (A) 1702 J (B) -406.8 J
(C) 406.8 J (D) -1702 J
5. 关于配分函数, 下面哪一点是不正确的: ()
- (A) 粒子的配分函数是一个粒子所有可能状态的玻耳兹曼因子之和
(B) 并不是所有配分函数都无量纲
(C) 粒子的配分函数只有在独立粒子体系中才有意义
(D) 只有平动配分函数才与体系的压力有关
6. 双原子分子以平衡位置为能量零点, 其振动的零点能等于: ()
- (A) kT (B) $(1/2)kT$ (C) $h\nu$ (D) $(1/2)h\nu$

7. 273 K, $10 p^\ominus$ 下, 液态水和固态水(即冰)的化学势分别为 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$, 两者的关系为: ()
- (A) $\mu(l) < \mu(s)$ (B) $\mu(l) = \mu(s)$
 (C) $\mu(l) > \mu(s)$ (D) 不能确定
8. 碳酸钠与水可形成下列几种水合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。在 101.325 kPa, 与碳酸钠水溶液和冰共存的含水盐最多可以有_____种。 ()
- (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
9. 胶体粒子的 Zeta 电势是指: ()
- (A) 固体表面处与本体溶液之间的电位降
 (B) 紧密层、扩散层分界处与本体溶液之间的电位降
 (C) 扩散层处与本体溶液之间的电位降
 (D) 固液之间可以相对移动处与本体溶液之间的电位降
10. 如果某基元定容反应的 $\Delta_r H_m = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么活化能 E_a 将: ()
- (A) $E_a \neq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $E_a \geq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $E_a \leq 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) 不确定
11. 关于范德华状态方程的讨论, 下列描述中哪条是不正确的? ()
- (A) a 和 b 均是有量纲的, 其值与压力和体积所取的单位有关
 (B) a 和 b 都是温度的函数
 (C) a 与分子间的相互作用有关, a 越大表示分子间相互作用越强
 (D) b 与分子本身的体积因素有关。
12. 工业上是根据什么差异从液态空气中将氧和氮分离开的? ()
- (A) 沸点 (B) 密度 (C) 折射率 (D) 熔点
13. 某理想气体置于绝热封闭体系中, 在接受了环境所做的功之后, 其温度: ()
- (A) 一定不变 (B) 一定降低
 (C) 一定升高 (D) 不一定改变
14. 范德华气体绝热向真空膨胀后, 气体的温度将: ()
- (A) 不变 (B) 升高 (C) 降低 (D) 不能确定

15. 某一电池反应, 若算得其电池电动势为负值时, 表示此电池反应是:

()

- (A) 正向进行 (B) 逆向进行
(C) 不可能进行 (D) 反应方向不确定

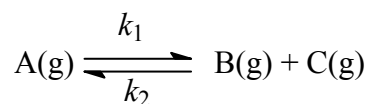
二、计算题 (共 10 小题, 总计 120 分)

1. (10 分) 将 100 g, 40 °C 水和 100 g, 0 °C 的冰在杜瓦瓶中(恒压, 绝热)混合。求平衡后的状态, 及此过程的 ΔH 。已知冰的熔化热为 $335 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_p(\text{水})=4.18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2. (15 分) 苯的正常沸点为 353 K, 摩尔汽化焓是 $\Delta_{\text{vap}}H_m=30.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 今在 353 K, p^\ominus 下, 将 1 mol 液态苯向真空等温汽化为同温同压的苯蒸气(设为理想气体)。

- (1) 计算该过程中苯吸收的热量 Q 和作的功 W ;
- (2) 求苯的摩尔汽化自由能 $\Delta_{\text{vap}}G_m$ 和摩尔汽化熵 $\Delta_{\text{vap}}S_m$;
- (3) 求环境的熵变;
- (4) 使用哪种判据, 可以判别上述过程可逆与否? 并判别之。

3. (15 分) 有下列反应



式中 k_1 和 k_2 分别是正向和逆向基元反应的速率常数, 它们在不同温度时的数值如下:

温度/K	300	310
k_1/s^{-1}	3.50×10^{-3}	7.00×10^{-3}
$k_2/(\text{s}\cdot\text{p})^{-1}$	7.00×10^{-7}	1.40×10^{-6}

- 求: (1) 计算上述可逆反应在 300K 时的平衡常数 K_p 和 K 。
(2) 分别计算正向反应与逆向反应的活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 。
(3) 计算此可逆反应的反应焓 $\Delta_r H_m$ 。
(4) 在 300 K 时, 若反应容器中开始时只有 A, 其初始压力为 p_0 , 问系统

总压达到 $1.5p_0$ 时所需时间为多少? (可适当近似)。

4. (10分) 苯 (A) 和二苯基甲醇 (B) 的正常熔点分别为 6°C 和 65°C , 两种纯态物不互溶, 低共熔点为 0°C , 低共熔液中含 B 为 0.2 (摩尔分数), A 和 B 可形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解为 B 和 $x_B=0.6$ 的熔液。
- (1) 根据以上数据画出苯—二苯基甲醇的二元相图, 并标出各区域的相态。
- (2) 说明含 B 的摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液在冷却过程中的变化情况。
5. (10分) 现有蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于水形成某一浓度的稀溶液, 其凝固点为 -0.200°C , 计算此溶液在 25°C 时的蒸气压。假设溶剂服从 Raoult 定律, 已知水的 $K_f=1.86\text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$, 纯水在 25°C 时的蒸气压为 $p_A^*=3.167\text{ kPa}$ 。
6. (10分) 用 Pt 做电极电解 SnCl_2 水溶液, 在阴极上因 H_2 有超电势故只析出 $\text{Sn}(\text{s})$, 在阳极上析出 O_2 , 已知 Sn^{2+} 的活度为 0.100, H^+ 的活度为 0.010, 氧在阳极上析出的超电势为 0.500 V ; $\phi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.140\text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{ V}$ 。
- (1) 写出电极反应, 计算实际分解电压
- (2) 若氢在阴极上析出时的超电势为 0.500 V , 试问要使 Sn^{2+} 的活度降至何值时, 才开始析出氢气?
7. (10分) 298.15 K 时, 水的密度为 $998.3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 表面张力为 $72.75\times 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。试用开尔文方程计算半径在 10^{-5} m 的球形液滴及气泡的相对蒸气压。
8. (10分) 1 mol 单原子分子理想气体, 始态为 $p_1=202\ 650\text{ Pa}$, $T_1=273\text{ K}$, 沿可逆途径 $p/V=a$ (常数) 至终态, 压力增加 1 倍, 计算 $V_1, V_2, T_2, \Delta U, \Delta H, Q, W$ 。
9. (15分) 双分子反应 $2\text{A}(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{B}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$, 在 623 K 、初始浓度为 $0.400\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 半衰期为 105 s , 请求出:
- (1) 反应速率常数 k 。
- (2) $\text{A}(\text{g})$ 反应掉 90% 所需时间为多少?
- (3) 若反应的活化能为 $140\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 573 K 时的最大反应速率为多少?

10. (15 分) 某 A-B 二元凝聚系统相图如下图所示:

- (1) 指出图中各相区的稳定相 (1、2、3、4、5、6、7 区);
- (2) 指出图中的三相线并写出三相平衡关系式。
- (3) 绘出图中状态点为 *a* 的样品的冷却曲线

