

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 (自带计算器)

- 注意事项: 1. 本试卷共五道大题 (共计 30 个小题), 满分 150 分;
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。
4. 考试结束后将本卷装入试题袋内, 不得带走, 否则以违纪论处。

一、单项选择题: (每小题 3 分, 共 30 分)

- 1、已知在 373.15K、 P^\ominus 下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若使 373.15K、 P^\ominus 下的 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 向真空蒸发为 373.15K 和 P^\ominus 下的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则该变化的 $\Delta S (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ 为:
(A) 109.1; (B) 140.7; (C) 100.8; (D) 0
- 2、1mol 单原子分子理想气体, 从 273K 及 $2P^\ominus$ 的始态经 $PT=\text{常数}$ 的可逆途径压缩到 $4P^\ominus$ 的终态, 则该过程的 ΔH 为:
(A) 2837J; (B) -1702J; (C) 1702J; (D) -2837J
3. 某实际气体状态方程 $PV_m = RT + \alpha P$, 当此气体经绝热向真空膨胀后, 气体的温度将 (α 为大于零的常数):
(A) 上升; (B) 下降; (C) 不能确定; (D) 不变
- 4、实际气体节流过程中体系的熵变 ()
(A) $\Delta S > 0$; (B) $\Delta S < 0$; (C) $\Delta S = 0$; (D) 不一定
- 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) $\Delta U < 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0$; (B) $\Delta U = 0, \Delta H < 0, \Delta S > 0$;
(C) $\Delta U = 0, \Delta F < 0, \Delta S > 0$; (D) $\Delta F > 0, \Delta S < 0, \Delta U = 0$
- 6、一溶胶中加入另一溶胶能相互完全聚沉时, 必定
(A) 两种溶胶的胶粒带相同电荷;
(B) 两种溶胶的胶粒带相反电荷;
(C) 两种溶胶的胶粒带相同电荷且总电荷量相等;
(D) 两种溶胶的胶粒带相反电荷且总电荷量相等;

7、在某温度 T 电池以可逆方式对外做电功时,其热效应 Q_R 的下列表示式中不正确的是:

- (A) $Q_R = \Delta H$; (B) $Q_R = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$;
 (C) $Q_R = \Delta H - \Delta G$; (D) $Q_R = \Delta H + W_{f, R}$;

8. 对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 当温度一定时由纯 A 开始, 下列说法中哪一个是不正确的?

- (A) 起始时 A 的消耗速率最快
 (B) 反应进行的净速率是正逆二向反应速率之差
 (C) k_1 / k_{-1} 的值是恒定的
 (D) 达到平衡时正逆二向的速率常数相等

9、1 摩尔某双原子分子理想气体在 298K 等温膨胀时, 配分函数()

- (A) q^t 、 q^r 、 q^v 均不变; (B) q^t 变化, q^r 、 q^v 不变;
 (C) q^r 变化, q^t 、 q^v 不变;; (D) q^t 、 q^r 、 q^v 均变化;

10. 对 1-1 型电解质, 极限离子迁移数 t_{\pm}^{∞} , 极限离子摩尔电导率 λ_{\pm}^{∞} , 与 Λ_m^{∞} 间的关系是:

- (A) $t_{+}^{\infty} = \Lambda_m^{\infty} / \lambda_{m,+}^{\infty}$; (B) $t_{+}^{\infty} = \lambda_{m,+}^{\infty} \cdot \Lambda_m^{\infty}$
 (C) $t_{+}^{\infty} = \lambda_{m,+}^{\infty} / \Lambda_m^{\infty}$; (D) $t_{+}^{\infty} = 2 \lambda_{m,+}^{\infty} / \Lambda_m^{\infty}$

二、填空题: (每小题 3 分, 共 15 分)

1、已知反应 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_{m,298K}^{\ominus} < 0$, 若常温常压下一绝热恒容的容器中让 $C(s)$ 和 $O_2(g)$ 发生反应, 则体系的 $\Delta_r H$ ① 0。

(填 <、> 或 =)

2. 如果一个化学反应的 ΔH 不随温度变化, 则 ΔS ② 温度变化。

3. 某一级反应 $A(g) \rightarrow B(g)$, 速率方程可表示为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A$, 亦可表示为

$$\frac{dC_A}{dt} = k_c C_A, \quad k_c \text{ 与 } k_p \text{ 的关系是 } \text{③} .$$

4、质量作用定律仅使用于 ④ 反应。

5、某反应物反应掉 7/8 所需时间是它反应掉 1/2 所需时间的 3 倍, 此反应级数为 ⑤。

三、判断题：(对者打“√”，错者打“×”，每小题3分，共15分)

- 1、对一确定组成的溶液来说,如果我们选取不同的标准态,则体系的吉布斯自由能不同。
- 2、体系经绝热不可逆过程由A态变到B态,就不可能用一个绝热的过程使体系回到A态。
- 3、一定量纯理想气体恒温变压时,分子的内外配分函数都不变化。
- 4、吐鲁番盆地海拔高度为-154米,在此盆地水的沸点小于100℃;
- 5、电池电动势是一容量性质,其数值与电池反应方程式的写法有关。

四. 计算题：(每题15分，共75分)

- 1、某物质有晶体I和晶体II两种晶型,晶体I和晶体II在 P^\ominus 压力下的晶型转换温度(即可逆转晶温度)为346K,今已知在 P^\ominus 压力下、298K时晶体I和晶体II的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为-90.71和-90.21kJ.mol⁻¹,在273K—373K之间该物质的等压摩尔热容分别为:

$$C_{P,m,(晶体I)} = 22.59 + 0.3T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1},$$

$$C_{P,m,(晶体II)} = 23.64 + 0.2T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \text{ 试求:}$$

- (1) P^\ominus 压力下、在晶型转换温度346K时,晶体I → 晶体II的 $\Delta_{trs} H_m^\ominus$ 、 $\Delta_{trs} S_m^\ominus$ 。

- (2) P^\ominus 压力下、298K时,晶体I → 晶体II的 $\Delta_{trs} G_m^\ominus$ 。

- 2、在一密闭容器中装有A₂(g),当A₂(g)的起始压力为101325Pa时,气态A₂(g)在600K时有1%离解成A(g),在800K时有25%离解成A(g)。试求此离解反应在600K-800K的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

- 3、在298K时,AgCl饱和水溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$,此时纯水的电导率为 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ 。已知该温度下Ag⁺和Cl⁻的无限稀释摩尔电导率分别为 61.92×10^{-4} 和 $76.34 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ 。试求AgCl在该温度下的溶度积。

- 4、在水溶液中,2-硝基丙烷与碱作用为二级反应,其速率常数与温度的关系为:

$$\lg k = 11.9 - \frac{3163}{T} \quad (k \text{ 的单位: } \text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{min}^{-1}), \text{ 已知两反应物的起始浓度}$$

均为 $0.008 \text{ mol}.\text{dm}^{-3}$, 求

(1) 此反应的活化能E_a;

(2) 10℃时此反应的 $t_{\frac{1}{2}}$;

(3) 欲使此反应在15分钟内使2-硝基丙烷转化率达到70%,温度应控制在多少度?

5. 373 K 时, 水的表面张力为 $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 问直径为 $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的气泡内 (即球形凹面上), 在 373 K 时的水蒸气压力为多少? 在 101.325 kPa 外压下, 能否从 373 K 的水中蒸发出直径为 $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的蒸气泡?

五. 证明题: (15 分)

若某气体的状态方程为 $(P + \frac{a}{V_m^2})V_m = RT$, 式中 a 和该气体的

$C_{v,m}$ 均是大于零与温度无关的常数, 试证明 1 mol 该气体

(1) 从 $T_1, V_1 \rightarrow T_2, V_2$ 时的熵变为: $\Delta S = C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$

(2) 从 $(P_1, V_{m,1})$ 经恒温过程到达 $(P_2, V_{m,2})$ 时的

$$\Delta U = a \left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}} \right), \quad \Delta H = 2a \left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}} \right)$$