

2016 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 1 页 共 5 页

一、填空题 (共 60 分, 1-10 题每空 1 分; 11-16 题每空 2 分)

1. 在一个密闭恒容的容器中盛有 A、B、C 三种理想气体, 恒温下再注入一定量 D 气体 (理想气体) 则, A 气体的分体积_____, 分压力_____。(选择填写“不变”, “变大”, “变小”) (2 分)
2. 发生变化的隔离系统, 其总熵 ΔS_{iso} 不能_____0; 某系统发生循环过程, 其 ΔS_{sys} _____0, 对于某不可逆过程 dS_{sys} _____ $\frac{\delta Q_{ir}}{T}$ 。(选择填写“>, < 或 =”) (3 分)
3. $CaCO_3$ 固体放入一抽空的密闭容器中, 并与其分解产物 CaO 固体、 CO_2 气体, 在 $700^\circ C$ 下成平衡, $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, 则该平衡系统中的组分数 C = _____; 相数 P = _____; 自由度 F = _____。(3 分)
4. 纯液体的饱和蒸气压随外压的增加而_____; 在一定条件下, 当纯组分气液两相达平衡时, 两相的化学势_____。(2 分)
5. 在一定温度和压力下, 4mol 苯和 6mol 甲苯混合形成理想液态混合物, 此混合物过程的 $\Delta_{mix}H$ _____0; $\Delta_{mix}V$ _____0; $\Delta_{mix}S$ _____0; 苯的化学势的表达式为_____; 标准态为_____。(5 分)
6. 反应 $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$, 在 $400^\circ C$ 时达到平衡, 已知 $\Delta_r H_m^\theta = 133.5 KJ \cdot mol^{-1}$, 为使平衡向右移动, 可采取的措施主要有_____、_____、_____。(3 分)
7. 电解质溶液的摩尔电导率随溶液浓度的增加而_____; 电导率随溶液浓度的增加, 其变化情况如何_____? 对于, 盐酸和醋酸两种电解质, 哪种电解质的无限稀释摩尔电导率可通过外推法得到? _____。(3 分)
8. 电极极化主要包括_____和_____。原电池中极化的结果是使阴极电极电势_____。(3 分)
9. 硬脂酸钠加入水后, 溶液表面将发生_____吸附。铺展是少量液体在固体表面上的自动展开, 形成薄膜的过程, 它实际是_____界面取代_____界面。若铺展过程能自发进行, 则铺展系数 S _____0。(4 分)
10. 若反应 $2A=B+C$ 总级数为 2, 则_____对 t 作图为直线, 半衰期 $t_{1/2}$ 为_____。(2 分)

沈阳工业大学

2016 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 2 页 共 5 页

11. 已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 相关数据:

物 质	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9.160	33.28
$S_m^\ominus(298\text{K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	304.2	240.0

求 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$ _____; $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$ _____。

$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} =$ _____;

$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta_r U_m^\ominus(298\text{K}) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$ _____。(8 分)

12. 已知 25°C 时, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液电导率为 $0.2768 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在电导池中充此溶液, 测得电阻为 453Ω 。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为 $0.555 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 溶液, 测得电阻为 1050Ω 。计算电导池系数 $K_{\text{cell}} =$ _____; CaCl_2 溶液的电导率 _____; CaCl_2 溶液的摩尔电导率 _____。(6 分)

13. 物理吸附和化学吸附的本质区别是什么? _____。(2 分)

14. 定容气相反应 $A \rightarrow Y$ 的速率常数 k_A 与温度 T 具有如下关系式:

$\ln(k_A / \text{s}^{-1}) = 24.00 - \frac{9622}{T / \text{K}}$ 此反应的活化能等于 _____; 欲使 A 在 10min 内转化率达 90%,

$k_A =$ _____; 则此时反应温度应控制为 _____。(6 分)

15. 有一飘荡在空气中的球形液膜, 若其半径为 $1 \times 10^{-3} \text{ m}$, 表面张力为 $0.14 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 则液滴所受的附加压力为 _____。若将该液膜吹大, 仍为球形, 则与该液膜平衡的饱和蒸汽压将如何变化? _____。(4 分)

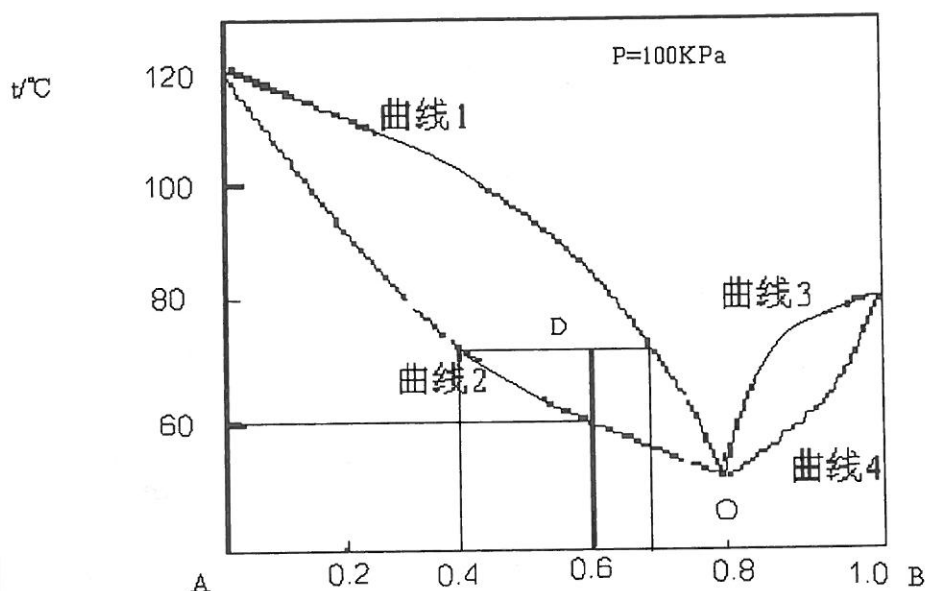
16. 25°C 时, 1kg 水中溶入 0.01mol 萘时, 测得溶液的沸点较纯水升高 0.4K, 若 1kg 水中溶入 0.01mol 蔗糖, 则溶液的沸点较纯水升高 _____。判断该问题的依据是 _____。(4 分)

2016 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

二、根据相图回答问题。(共计 12 分)

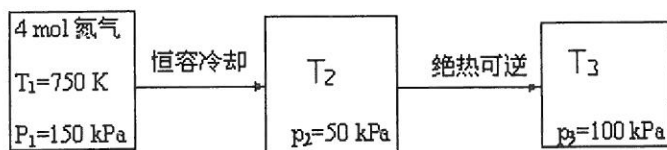
A,B 二组分在压力一定时, 温度~组成图如下, 试根据该图填空:



- (1) O 点称为_____；该点气、液相的组成的关系为_____。
- (2) 将 $x_B = 0.6$ 溶液蒸馏, 泡点温度为_____°C；
- (3) $x_B = 0.6$ 的溶液在系统点 D, 其相数为_____；两个相点的组成分别为 0.4 和 0.68, 则液相和气相物质量比为 $n(l) : n(g) =$ _____；
- (5) A 和 B 谁更易挥发? _____。

三、计算题 (20 分)

现有 4 mol 氮气, 从 750 K、150 kPa, 先恒容冷却使压力降至 50 kPa, 再绝热可逆压缩至 100 kPa。氮气视为理想气体, 25°C 时标准摩尔熵为 $191.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。求整个过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS 及 ΔG 。



四、相图计算题 (15 分)

1 mol 液体水在 100°C, 101325 Pa 下, 向真空膨胀变为相同温度压力下的水蒸气, 水蒸气可视为理想气体, 液体水的体积可忽略。

1. 求该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 和 ΔG 。(11 分)

2. 判断过程的方向。(4 分)

已知 100°C, 101325 Pa 下, 水的蒸发焓为 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}) = 40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

五、动力学计算题 (15 分)

某气相反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_2(\text{g})$ 在 298 K 恒容条件下测得组分 A 初始分压 $p_{A,0}$ 与 $t_{1/2}$ 关系如下:

$p_{A,0} / \text{Pa}$	101325	45033
-----------------------	--------	-------

$t_{1/2} / \text{s}$	400	900
----------------------	-----	-----

已知反应速率只与 A 有关, 初始时只有 A, 且各组分可视作理想气体, 试:

(1) 写出半衰期 $t_{1/2}$ 与 $p_{A,0}$ 、 k_A 、 n 的关系式 (n 级反应半衰期公式) (4 分)

(2) 依据所给条件, 求反应级数 n , 反应速率常数 k_A (6 分)

(3) 若反应在 350 K 下的温度系数 $k_{(T+10K)} / k_T$ 为 3, 则反应的活化能 E_a 为多少? (5 分)

2016 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学

第 5 页共 5 页

六、电化学计算题 (12 分)

已知 298K 时电池 $Pt, H_2(p^\theta) | H_2SO_4(b) | O_2(p^\theta), Pt$ 的电动势 E 为 1.228V, 水的生成焓为

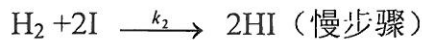
$$\Delta_f H_m^\theta(H_2O, l, 298K) = -286.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1. 写出电极及电池反应的方程式。(6 分)

2. 计算电池反应的 $\Delta_r S_m$, 电动势的温度系数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ 。(6 分)

七、证明计算题 (10分)

复合反应 $H_2 + I_2 \xrightarrow{k, E_a} 2HI$ 的反应机理:



1、试证明: 由此机理推导的速率方程为 $v_{HI} = \frac{dc_{HI}}{dt} = ?$ (6分)

2、已知各步基元反应的活化能数据: $E_{a,1} = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{a,-1} = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{a,2} = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算复合反应的活化能 E_a 。(4分)

八、利用 $\Delta_r G_m, A, \sum_B \nu_B \mu_B, J_p, K^\theta, \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 这些量, 如何判断化学反应进行的方向?

(6 分)

