

2018 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: 820 物理化学

第 1 页 共 6 页

一、填空题 (共 60 分, 1-16 题每空 1 分; 17-32 题每空 2 分)

1. 恒温条件下测定一系列低压下的某气体 p 、 V_m 值, 则可在 $pV_m - p$ 图上用_____法求摩尔气体常数 R 的准确值。(1 分)

2. 1mol 理想气体从同一始态 I (p_1, T_1, V_1) 出发分别经绝热可逆压缩和恒温可逆压缩至相同一终态体积 V_2 , 其相应的终态分别为 II (p_2, T_2, V_2) 及 III (p_3, T_3, V_2), 则终态的物理量间关系为:

T_2 _____ T_3 、 p_2 _____ p_3 、 S_2 _____ S_3 (选填 >, <, =)。(3 分)

3. 1mol 双原子理想气体从始态 100kPa、370K 分别经(1)等压过程 (2)等容过程加热到 473K, 则两个过程中下列物理量的关系 Q_1 _____ Q_2 、 ΔH_1 _____ ΔH_2 (选填 >, <, =)。(2 分)

4. 大气压力下过冷水结成同温度下冰, 该过程中 $\Delta S_{\text{系}}$ _____ 0; $\Delta S_{\text{环}}$ _____ 0; $\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}}$ _____ 0 (选填 >, <, =)。(3 分)

5. 323.15K 时水的饱和蒸气压 13.33kPa, 1mol 水在 323.15K、13.33kPa 的条件下向真空蒸发为 323.15K、13.33kPa 的水蒸气, 则此过程的 ΔA _____ 0、 ΔG _____ 0 (选填 >, <, =)。(2 分)

6. 化学反应等温方程中 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$ 中, 用来判断反应方向的物理量是_____, 用来衡量反应进行限度的物理量是_____。(2 分)

7. 理想气体化学反应 ($\sum_B \nu_B(g) \neq 0$) 达到平衡时, 加入惰性气体, 平衡不发生移动的条件是_____。(1 分)

8. 在密闭容器中, NaCl 的饱和溶液与其水蒸气成平衡, 并且存在着从溶液中析出的细小 NaCl 晶体, 则该系统中的组分数 C = _____, 相数 P = _____, 自由度数 F = _____。(3 分)

2018 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: 820 物理化学

第 2 页 共 6 页

9. 将克拉佩龙方程用于 $H_2O(l)$ 和 $H_2O(s)$ 两相平衡, 随着压力的增大, H_2O 的凝固点将_____ (选填上升、下降或不变)。(1 分)
10. 饱和蒸气压不同的两种液体形成的理想液态混合物达到气-液平衡时, 难挥发组分在气相中的相对含量_____它在液相中的相对含量 (选填大于、小于或等于)。(1 分)
11. 在不考虑极化电势的情况下电解时, 在阴极上还原电极电势_____ (选填最大或最小) 的首先发生还原反应而放电。(1 分)
12. 在 298.15K, 无限稀释的水溶液中下列离子: $\frac{1}{2}Ba^{2+}$ 、 $\frac{1}{3}La^{3+}$ 、 NH_4^+ 、 H^+ 摩尔电导率最大的是_____。(1 分)
13. 同种液体, 在一定温度下形成液滴、气泡和平面液体, 对应的饱和蒸气压分别为 $p_{滴}$ 、 $p_{泡}$ 和 $p_{平}$, 将三者按大小顺序排列应为: _____。(1 分)
14. 某溶液中的溶质 B 的浓度为 $c_B(\text{表面}) > c_B(\text{体相})$, 表明表面张力随浓度的变化率 dy/dc _____ 0; 吸附量 Γ_B _____ 0。(选填 >, <, =) (2 分)
15. 基元反应 $2A + B \rightarrow \text{产物}$, 其反应的级数为_____; 若 $c_B \gg c_A$, 则反应的级数为_____; 若 c_A 保持恒定, 则 B 的级数为_____。(3 分)
16. 已知一平行反应由两个基元反应构成: $A \rightarrow B$ 的速率常数为 k_1 , $A \rightarrow C$ 的速率常数为 k_2 , 则该平行反应的总反应速率常数 $k =$ _____。(1 分)

2018 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: 820 物理化学

第 3 页 共 6 页

17. 用理想气体状态方程估算 298K、101325Pa 下纯 N_2 的密度为 _____, 已知 N_2 的摩尔质量为 $28g \cdot mol^{-1}$ 。(2 分)
18. 1mol 单原子理想气体由始态 100kPa、200K, 经绝热可逆压缩至 150kPa 时, 则终态的温度为 _____。(2 分)
19. 某理想气体从同一始态 (p_1, T_1, V_1) 出发, 分别经(1)绝热可逆压缩 (2)绝热不可逆压缩达到同一终态温度 T_2 , 则两个过程的体积功 W_1 _____ W_2 (选填 >, <, =)。(2 分)
20. 理想气体与温度为 T 的大气热源相接触而做恒温膨胀, 该过程吸收热量 Q , 若该过程所做的功是达到相同终态最大功的 50%, 则该过程 $\Delta S =$ _____。(2 分)
21. 下列各种状态下水的化学势: (1) 100kPa、298.15K、 $0.05mol \cdot dm^{-3}$ 乙醇水溶液, μ_1 ; (2) 100kPa、298.15K、 $0.01mol \cdot dm^{-3}$ 乙醇水溶液, μ_2 ; (3) 100kPa、298.15K、纯水, μ_3 ; 按化学势由高到低的顺序排列 _____。(2 分)
22. 含有某非挥发性溶质的水的稀溶液, 在 271K 时凝固, 水的 k_f 为 $1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1}$; k_b 为 $0.52K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, 则该溶液的正常沸点为 _____。(2 分)
23. A、B 两种液体的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 90kPa$, $p_B^* = 30kPa$ 。由 2mol A 和 2mol B 形成的理想液态混合物达到气-液平衡时, 气相中 A、B 的摩尔分数之比 $y_A : y_B$ 为 _____。(2 分)
24. 1000K, 反应 $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\theta = 19.288kJ \cdot mol^{-1}$, 当气体的总压为 101.325kPa, 组成为 CH_4 10%, H_2 80%, N_2 10%时, 上述反应的 $\Delta_r G_m$ 为 _____。(2 分)

2018 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: 820 物理化学

第 4 页共 6 页

25. NaCl、CH₃COOH、CH₃COONa、HCl 中, 其无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 可以用 Λ_m 对 \sqrt{c} 作图外推至 $c = 0$ 而求得有_____。(2 分)

26. 温度 T 时, 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl、CaCl₂、LaCl₃ 三种电解质水溶液, 离子平均活度系数 γ_{\pm} 最小的是_____。(2 分)

27. 将酸碱中和反应 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 设计成氢电极电池: _____。(2 分)

28. 25°C 时, AgNO₃ 无限稀释的摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty = A_1$, NaCl 无限稀释的摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty = A_2$, NaNO₃ 无限稀释的摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty = A_3$, 则 AgCl 无限稀释的摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty =$ _____。(2 分)

29. 298K, 电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 所对应的电池的标准电池电动势 E_1^θ , 电池反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 所对应的电池的标准电池电动势 E_2^θ , 则 E_1^θ 与 E_2^θ 的关系是: _____。(2 分)

30. 在一支干净的水平放置的玻璃毛细管中部注入一滴纯水, 形成一自由移动的液柱, 然后用微量注射器向液柱左侧注入少量 KCl 水溶液, 设润湿性质不变, 则液柱将_____移动 (选填向左, 向右或不)。(2 分)

31. 室温下, 水、汞的表面张力分别为 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; $\gamma_{\text{Hg}} = 485 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 水与汞的界面张力 $\gamma_{\text{H}_2\text{O-Hg}} = 375 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 则水在汞表面上的铺展系数为_____。(2 分)

32. 反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 在温度 T 时的速率方程 $\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A$, 则反应的半衰期为_____。(2 分)

2018 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: 820 物理化学

第 5 页共 6 页

二、计算题 (20 分)

已知 A 物质在 100°C 101.325kPa 下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m(A) = 40.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 现有 1mol A(l) 在 100°C 101.325kPa 下可逆相变为同温同压下的 A(g), 再等温向真空膨胀到压力为 50kPa 的终态, 计算全过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta S, \Delta H, \Delta A, \Delta G$ 。(气体视为理想气体, 液体体积与气体体积相比可以忽略。)

三、化学平衡计算题 (18 分)

反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$, 已知 298K 下列数据:

物质	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta(298\text{K}) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	52.26	-241.82	-235.1
$S_m^\theta(298\text{K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	219.5	188.72	282.6

1. 计算 298K 时反应的标准平衡常数 K^θ ; (8 分)
2. 计算 298K 100kPa 下乙烯的平衡转化率; (设 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 初始物质的量均为 1mol) (6 分)
3. 设反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 与温度无关, 计算 373K 时反应的 K^θ 。(4 分)

四、电化学计算题 (22 分)

$\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}(\text{Ac})_2 (b = 0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 1) | \text{AgAc}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电池电动势与温度的关系为:

$$E = \{0.372 + 2.0 \times 10^{-4}(T / \text{K} - 298)\}V$$

1. 写出电极与电池反应; (4 分)
2. 计算 298K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta, \Delta_r H_m^\theta$; (8 分)
3. 298K 时 $E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^\theta = 0.799\text{V}$, $E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^\theta = 0.337\text{V}$, 计算该温度下醋酸银 $\text{AgAc}(\text{s})$ 的溶度积 K_{sp}^θ 。(10 分)

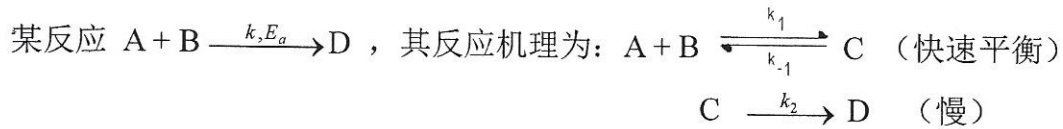
2018 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 820 物理化学

第 6 页 共 6 页

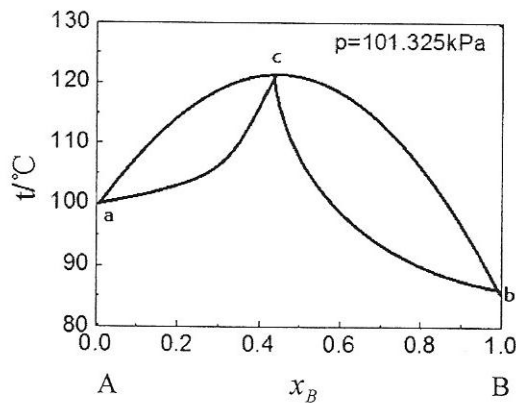
五、动力学计算题 (20 分)



1. 推导生成物 D 的速率方程; (4 分)
2. 根据速率方程确定反应级数; (2 分)
3. 该反应表观活化能 E_a 与各基元反应活化能 (E_1, E_{-1}, E_2) 的关系; (4 分)
4. 反应开始时 $c_{A,0} = c_{B,0}$, 在 298K 反应物转化 2.9% 所需 50min, 而在 328K 反应物转化 2.9% 所需 12min, 计算该反应的活化能 E_a ; (6 分)
5. $c_{A,0} = c_{B,0}$, 578K 时反应物消耗 1/2 需要 10 min, 若再消耗 1/2 还需多少时间? (4 分)

六、相图分析题 (共 10 分, 每空 2 分)

101.325kPa 下, A-B 二组分的气液平衡相图如下:



1. 图中 c 点被称为_____; 该点的自由度 $F =$ _____;
2. 由图可判断该系统对拉乌尔定律产生_____偏差;
3. $x_B = 0.7$ 的溶液, 在 110°C 达到气液两相平衡, 所对应的两个相点的组成分别为 0.54, 0.78, 则两相的物质的量之比 $n_g : n_l =$ _____;
4. 上述溶液用高效分馏塔进行分离, 塔釜可以得到_____。