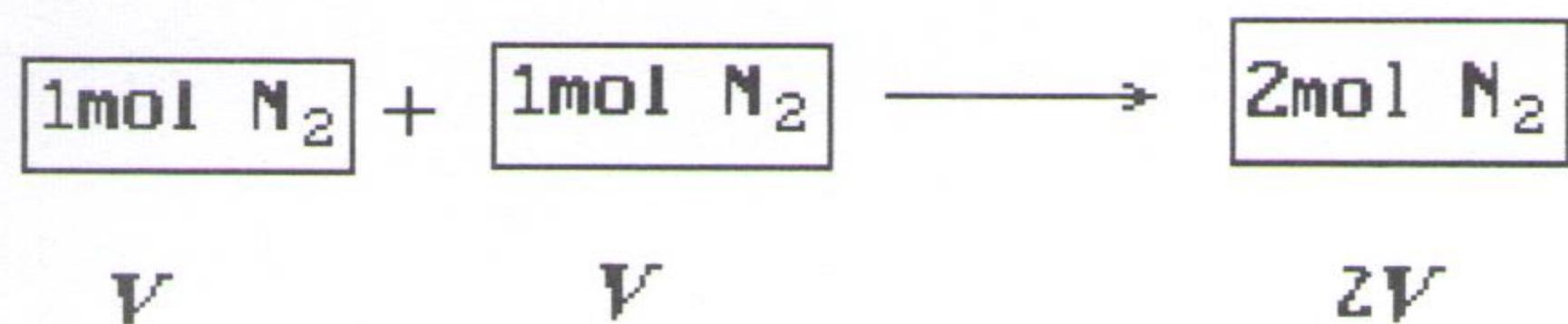


中国海洋大学 2021 年硕士研究生招生考试试题

科目代码: 815 科目名称: 物理化学 A

一、填空题 (每题 2 分, 共 30 分)

1、下列恒温过程 (气体看作理想气体), 则系统的熵变 $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}}$ 。



2、公式 $-\Delta G = -W_f$ 的意义是, 在 体系中, 等温情况下, 体系所能做的 等于其吉布斯自由能的减少。

3、对于多组分体系: $(\partial S_{B,m}/\partial p)_{T,n} + (\partial V_{B,m}/\partial T)_{p,n} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。式中 $S_{B,m}$, $V_{B,m}$ 分别是组分 B 的偏摩尔熵和偏摩尔体积。

4、以粒子的配分函数 q 表达热力学函数 A 时, 非定位系统的 $A = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

5、2 mol 氢气由 $20 p^\ominus$ 、 300 K 进行等温膨胀, 终态压力为 p^\ominus 。已知终态的逸度与始态的逸度之比 $f_2/f_1 = 0.05058$, 则终态与始态的化学势之差值为 。

6、1 kg 水中分别加入相同数量的溶质(0.01mol): CaCl_2 和乙醇溶液。相应的沸点分别为 T_b (纯水), $T_b(\text{CaCl}_2)$, T_b (乙)。试将其沸点按照由高到低的次序排列 。

7、已知 A、B 两组分可构成理想液态混合物, 且该混合物在 p^\ominus 下沸点为 373.15 K 。若 A、B 两组分在 373.15 K 时的饱和蒸气压分别为 $106\,658\text{ Pa}$ 和 $79\,993\text{ Pa}$, 则该理想液态混合物在沸点时其气相中 A 的组成为 。

8、当用三角形 ABC 坐标来表示三组分体系时, 若某体系的组成在平行于底边 AB 的直线上变动时, 则该体系中组分 的质量分数不变。

9、某温度时, $\text{NH}_4\text{Cl(s)}=\text{NH}_3(\text{g})+\text{HCl(g)}$ 的分解压力是 p^\ominus , 则该反应的标准平衡常数 K^\ominus 为 。

10、已知 $\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 53.06 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = 76.34 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 MgCl_2 溶液中 $t(\text{Cl}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。

11、质量摩尔浓度为 m 的 Na_2SO_4 溶液，平均活度系数为 γ_{\pm} ，则该电解质的活度 $a(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 等于_____。

12、298 K 时，电池反应 $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$ 的 $\Delta_rS_m = 32.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，电池电动势为 0.0193 V，则 $(\partial E/\partial T)_p = \text{_____}$ 。

13、反应 $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ ，对 A 而言为二级反应， $t_{\frac{1}{2}}$ 和 $t_{\frac{3}{4}}$ 分别代表反应物 A 消耗掉 50% 和 75% 所需时间，两者的比值为_____。

14、植物的叶子一般是憎水性的，所以在配制农药时常常要加____，以增加药液对植物表面的润湿程度，使药液能在植物叶子上铺展。

15、在差热分析实验中，从绘制的物质差热图谱上，可以获得很多的有用信息，大致有：差热图上峰的数目表明____，峰的位置表示____。

二、选择题（每题 2 分，共 30 分）

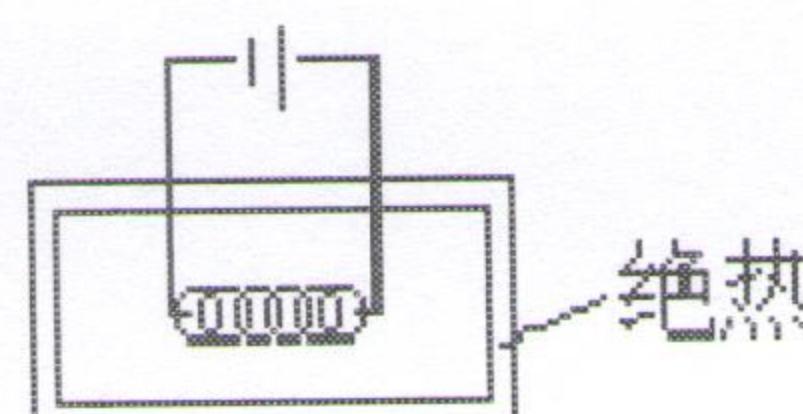
1、与物质的燃烧热有关的下列表述中不正确的是_____。

- (A) 可燃性物质的燃烧热都不为零
- (B) 物质的燃烧热都可测定，所以物质的标准摩尔燃烧焓不是相对值
- (C) 同一可燃性物质处于不同状态时，其燃烧热不同
- (D) 同一可燃性物质处于不同温度下，其燃烧热不同

2、当某化学反应 $\Delta_rC_{p,m} > 0$ ，则该过程的 $\Delta_rH_m^\ominus(T)$ 随温度升高而_____。

- (A) 下降
- (B) 升高
- (C) 不变
- (D) 无规律

3、如图，在绝热盛水容器中，浸入电阻丝，通电一段时间后水及电阻丝的温度均略有升高，今以电阻丝为体系有_____。



- (A) $W=0, Q<0, \Delta U<0$
- (B) $W>0, Q<0, \Delta U>0$
- (C) $W<0, Q<0, \Delta U>0$
- (D) $W<0, Q=0, \Delta U>0$

4、在下列过程中， $\Delta G=\Delta A$ 的是_____。

特别提醒：答案必须写在答题纸上，若写在试卷或草稿纸上无效。

- (A) 液体等温蒸发 (B) 气体绝热可逆膨胀
(C) 理想气体在等温下混合 (D) 等温等压下的化学反应
- 5、关于热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 下列说法中正确的是_____。
(A) TdS 是过程热
(B) pdV 是体积功
(C) TdS 是可逆热
(D) 在可逆过程中, pdV 等于体积功, TdS 即为过程热
- 6、关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是_____。
(A) 偏摩尔量是状态函数, 其值与物质的数量无关
(B) 系统的强度性质无偏摩尔量
(C) 纯物质的偏摩尔量等于它的摩尔量
(D) 偏摩尔量的数值只能为整数或零
- 7、下面的描述中违背平衡移动原理的是_____。
(A) 升高温度平衡向吸热方向移动
(B) 增加压力平衡向体积缩小的方向移动
(C) 加入惰性气体平衡向总压力减少的方向移动
(D) 降低压力平衡向增加分子数的方向移动
- 8、一个水溶液包含 n 种溶质, 该溶液通过一半透膜与纯水相平衡, 半透膜仅允许溶剂水分子通过, 此体系的自由度为_____。
(A) n (B) $n-1$
(C) $n+1$ (D) $n+2$
- 9、在用对消法测定电池的电动势时, 需要选用一个标准电池作为电动势的量度标准。下列电池中可作为标准电池的是_____。
(A) 丹聂尔电池 (B) 伏打电池
(C) 韦斯登电池 (D) 伽法尼电池
- 10、电解金属盐的水溶液时, 在阴极上_____。
(A) 还原电势愈正的粒子愈容易析出
(B) 还原电势与其超电势之代数和愈正的粒子愈容易析出

特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。

- (C) 还原电势愈负的粒子愈容易析出
(D) 还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出
- 11、体系的微观性质和宏观性质是通过_____联系起来的?
- (A) 热力学 (B) 化学动力学
(C) 统计力学 (D) 经典力学
- 12、按照过渡态反应理论，实际的反应过程非常复杂，涉及的问题很多，与其有关的下列说法中正确的是_____。
- (A) 反应分子实际经历的途径中每个状态的能量都是最低的
(B) 势能垒就是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的平均能量之差
(C) 反应分子到达马鞍点之后也可能返回始态
(D) 活化络合物分子在马鞍点的能量最高
- 13、按照光化学基本定律_____。
- (A) 在整个光化学反应过程中，1个光子只能活化1个原子或分子
(B) 在光化学反应初级过程，1个光子活化1 mol 原子或分子
(C) 在光化学反应初级过程，1个光子活化1个原子或分子
(D) 在光化学反应初级过程，1个爱因斯坦的能量活化1个原子或分子
- 14、溶胶一般都有明显的丁达尔效应，这种现象产生的原因是_____。
- (A) 分散相粒子对光强烈吸收
(B) 分散相粒子对光强烈反射
(C) 分散相粒子对光产生散射
(D) 分散相粒子对光产生折射
- 15、Langmuir 吸附等温式有很多形式，而最常见的是 $\theta = bp/(1+bp)$ ，但它不适用于_____。
- (A) 多种分子同时被强吸附 (B) 单分子层吸附
(C) 物理吸附 (D) 化学吸附

三、判断题（每题1分，共10分）

- 1、理想气体等温膨胀做功时 $\Delta U=0$ ，故 $Q=-W$ ，即所吸之热全部转化为功。此与 Kelvin 说法矛盾。

特别提醒：答案必须写在答题纸上，若写在试卷或草稿纸上无效。

- 2、在等温过程中系统始终处于热平衡。
- 3、可逆过程不一定是循环过程。
- 4、因为理想气体向真空膨胀时温度不变，故 $dU=0$ ；对外不做功，故 $p\delta V=0$ ；所以由 $dU=T\delta S-p\delta V$ 可得 $T\delta S=0$ ，因 $T\neq 0$ ，故 $\delta S=0$ 。
- 5、由纯组分混合成理想液态混合物时没有热效应，故混合熵等于零。
- 6、若 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ 在温度为 T 的容器内达到平衡后，通入不参与反应的惰性气体，则不会影响平衡产量。
- 7、玻兹曼分布只是最概然分布，但不是平衡分布。
- 8、人工降雨时在大气中撒入化学物质的主要目的是促进凝结中心形成。
- 9、对于平行反应，总反应速率等于同时进行的各个反应速率之和。
- 10、随浓度增大，电解质溶液的电导率先增大后减小。

四、问答题（每题 4 分，共 8 分）

- 1、理想气体恒温条件下反抗恒外压膨胀，则：
- (1) $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$, $\Delta U=0$, $\Delta(pV)=0$, 故 $\Delta H=0$
 - (2) $\Delta H=\Delta U+p\Delta V$, $\Delta U=0$, $p\Delta V\neq 0$, 故 $\Delta H\neq 0$

上面两个考虑问题的方法哪个是正确的？并解释原因。

- 2、列举至少四种电动势测定的应用？

五、综合应用题（共 72 分）

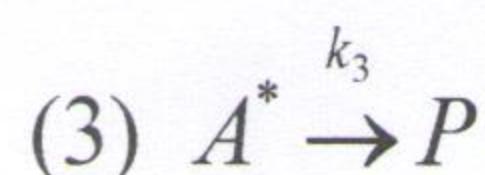
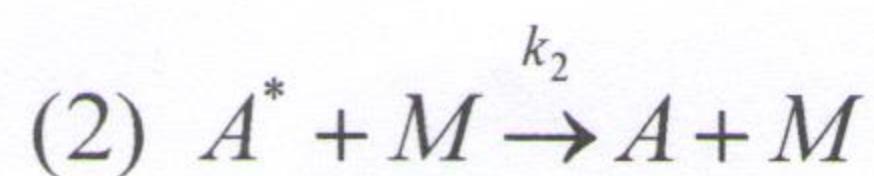
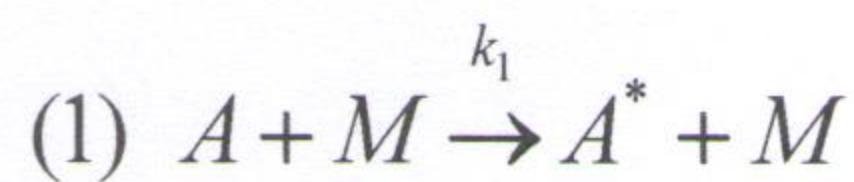
- 1、(6 分) 设一气体的状态方程为 $pV=RT+a$, 式中 a 为常数。试推导在等温下，该气体的焓与压力的关系式。

- 2、(6 分) 291K 时纯水的电导率为 $3.8\times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，当 H_2O 解离成 H^+ 和 OH^- 达成平衡时，求该温度下，水的摩尔电导率 Λ_m ，解离度 α 和 H^+ 离子的浓度。已知这时水的密度为 $998.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。
 $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 3.498\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 1.980\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- 3、(10 分) 证明题：对于任意系统 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

特别提醒：答案必须写在答题纸上，若写在试卷或草稿纸上无效。

4、(10分) Lindemann 单分子反应理论认为, 单分子反应的历程为:



试推导反应速率方程为:

$$r = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2[M] + k_3}$$

5、(10分) 含有相同物质的量的 A、B 溶液, 等体积混合, 发生反应 $A+B \rightarrow C$, 在反应经过 1.0 h 后, A 已消耗了 75%, 若该反应对 A、B 均为零级, 当反应时间为 2.0 h 时, A 还有多少未反应?

6、(15分) 电池 $Zn(s)|ZnCl_2(0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$ 的电动势与温度的关系为:

$E/V = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/K - 298)$, 试计算在 298 K 时, 当有 1mol 电子的电荷量输出时, 电池反应的 Δ_rG_m 、 Δ_rS_m 、 Δ_rH_m 及可逆热效应 Q_r 。

7、(15分) 在 298 K 时, 将在 1000 g 水中含有 15.96 g $CuSO_4$ 和 17.0 g NH_3 的溶液用铜电极进行电解。当有 0.01 mol 电量通过溶液后, 在 103.66 g 阳极部溶液中含有 2.091 g $CuSO_4$ 和 1.571 g NH_3 , 已知 $M_{CuSO_4}=159.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求:

(1) $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$ 离子中的 x 值;

(2) 计算此配离子的迁移数。

特别提醒: 答案必须写在答题纸上, 若写在试卷或草稿纸上无效。