

昆明理工大学 2021 年硕士研究生招生入学考试试题(A 卷)

考试科目代码： 846

考试科目名称：物理化学

考生答题须知

1. 所有题目(包括填空、选择、图表等类型题目)答题答案必须做在考点发给的答题纸上,做在本试题册上无效。请考生务必在答题纸上写清题号。
2. 评卷时不评阅本试题册,答题如有做在本试题册上而影响成绩的,后果由考生自己负责。
3. 答题时一律使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答(画图可用铅笔),用其它笔答题不给分。
4. 答题时不准使用涂改液等具有明显标记的涂改用品。

一、选择题。请在答卷上填入正确答案代号。(本大题共 15 小题,每小题 2 分,共 30 分)

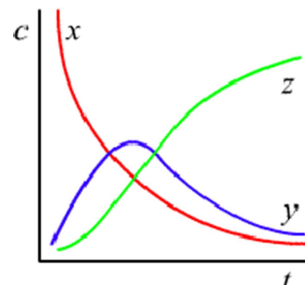
1. 对于理想气体,下列关系中哪个是不正确的: ()。
(A) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = 0$; (B) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$; (C) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$; (D) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ 。
2. 系统经过一个不可逆循环后 ()。
(A) 系统的熵增加 ; (B) 系统吸热大于对外做的功;
(C) 环境的熵一定增加 ; (D) 环境的热力学能减少。
3. 关于节流膨胀,下列说法正确的是: ()。
(A) 节流膨胀是绝热可逆过程; (B) 节流膨胀中系统的热力学能改变;
(C) 节流膨胀中系统的焓值改变; (D) 节流过程中多孔塞两边的压力不断变化。
4. 下列各式哪个表示了偏摩尔量: ()
(A) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$; (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$; (C) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$; (D) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ 。
5. 关于热力学第二定律下列哪种说法是错误的 ()
(A) 热不能自动从低温物体流向高温物体; (B) 不可能从单一热源吸热完全做功而无其它变化;
(C) 第二类永动机是造不成的; (D) 热不可能全部转化为功。
6. 稀溶液的凝固点 T_f 与纯溶剂 T_f^* 的凝固点比较, $T_f < T_f^*$ 的条件是 ()
(A) 溶质必须是挥发性的; (B) 析出的固相一定是固溶体;
(C) 析出的固相是纯溶剂; (D) 析出的固相是纯溶质。
7. 将 20 克 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 和 60 克的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分别放入抽真空、同容积的 A 容器和 B 容器中,且与同一定温热源相接触,达到化学平衡时 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 部分分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$,若忽略固体体积,则两容器中 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解量为()
(A) A 容器中的多; (B) B 容器中的多; (C) 一样多 ; (D) 不确定。
8. 在稀溶液范围内,离子平均活度因子与电解质溶液的离子强度的关系,正确的论述是 ()。
(A) 离子强度增大,平均活度因子增大 ; (B) 离子强度增大,平均活度因子减小 ;
(C) 离子强度不影响平均活度因子的数值 ; (D) 随离子强度变化,平均活度因子变化无规律。

昆明理工大学 2021 年硕士研究生招生入学考试试题

9. BET 吸附等温式中 V_m 为： ()
 (A) 饱和吸附量； (B) 平衡吸附量；
 (C) 铺满第一层的吸附量； (D) 常数，无物理意义。
10. 破坏臭氧的反应机理为： $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ ，其中 NO 是：()。
 (A) 总反应的反应物； (B) 中间产物； (C) 催化剂； (D) 自由能。
11. CaCl_2 的摩尔电导率 A_m 与其离子的摩尔电导率 λ_m 关系为 ()。
 (A) $A_m(\text{CaCl}_2) = \lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)$ (B) $A_m(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2} \lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)$
 (C) $A_m(\text{CaCl}_2) = \lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)$ (D) $A_m(\text{CaCl}_2) = 2[\lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)]$
12. 电渗现象直接表明 ()。
 (A) 胶体粒子是电中性的； (B) 分散介质是电中性的；
 (C) 胶体体系的分散介质是带电的； (D) 胶体粒子是带电的。
13. 有一化学反应,其反应物反应掉 7/8 所需时间是反应掉一半所需时间的 3 倍,则其反应级数为:
 ()。
 (A) 0 ; (B) 1 ; (C) 2 ; (D) 3 。

14. 某物质高温分解时, 实验测得物质 x、产物 y、产物 z 的浓度随时间的变化曲线如下图所示, 由此可以判定该反应是： ()。

- (A) 基元反应
 (B) 对峙反应
 (C) 平行反应
 (D) 连串反应



15. 已知 $\varphi^\theta(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.799\text{V}$, $\varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0.126\text{V}$, 在 298K、 p 下, 电解含 Ag^+ 、 Pb^{2+} 活度各为 1 的溶液, 当 Pb^{2+} 离子开始析出时, Ag^+ 的活度是： ()
 (A) 10^{-7} ; (B) 1 ;
 (C) 2.3×10^{-16} ; (D) 无法计算。

二、填空题。(本大题共 9 小题, 共 16 分)

1、(2 分) 理想气体在定温条件下向真空膨胀, 则 ΔH _____ 0, ΔS _____ 0。

(选择填“>, <, =”)

2、(1 分) 已知 20°C 时水的表面张力为 $7.28 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 在此温度和压力 p^θ 下水的表面积可逆增大 10cm^2 时, 体系的 ΔG 等于_____。

3、(1 分) 3.795g 硫溶于 100g CS_2 中, 已知 $K_b = 2.40 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 溶液的沸点升高 0.361°C , 则硫在 CS_2 内的分子量为_____。

昆明理工大学 2021 年硕士研究生招生入学考试试题

4、(2分)气相反应 $A_2(g)+2B_2(g)=2AB_2(g)$, 其 $\Delta_r H_m^\ominus = -200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 采用_____ (降低, 恒定, 提高)温度和_____ (降低, 恒定, 提高)压力措施可使平衡最有效地向右移动。

5、(2分)物理吸附的作用力是 _____, 化学吸附的作用力是 _____。

6、(2分) 298K 时有如下两个电池:

(1) $\text{Cu}(s) | \text{Cu}^+(a_1) || \text{Cu}^+(a_1), \text{Cu}^{2+}(a_2) | \text{Pt}(s)$; (2) $\text{Cu}(s) | \text{Cu}^{2+}(a_2) || \text{Cu}^+(a_1), \text{Cu}^{2+}(a_2) | \text{Pt}(s)$ 。
两个电池的电池反应都可写成: $\text{Cu}(s) + \text{Cu}^{2+}(a_2) \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+(a_1)$, 则两个电池的

$E_1^\ominus / E_2^\ominus =$ _____, $\Delta G_1^\ominus / \Delta G_2^\ominus =$ _____。

7、(1分) 25°C 时, 用 Pt 作电极电解 $a(\text{H}^+) = 1$ 的 H_2SO_4 溶液, 当 $i = 52 \times 10^{-4}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $\eta_{\text{H}_2} = 0$, $\eta_{\text{O}_2} = 0.487\text{V}$ 。已知 $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V}$, 那么分解电压是_____。

8、(3分)电解质使溶胶发生聚沉时, 起作用的是与胶体粒子带电符号相_____的离子。离子价数越高, 其聚沉能力越_____; 聚沉值越_____。

9、(2分) 400K 时, $\text{NH}_4\text{HS}(s)$ 和任意量的 $\text{NH}_3(g)$ 及 $\text{H}_2\text{S}(g)$ 达平衡时, 其组分数 $C=$ _____ ; 自由度数 $f=$ _____。

三、问答题。请回答下列各题。(本大题共 2 小题, 共 20 分)

1. (10分) 从同一始态膨胀至体积相同的终态时, 为什么理想气体的恒温可逆膨胀功总大于绝热可逆膨胀功?

2. (10分) 请简述碰撞理论所用的模型、基本假设和优缺点, 并说明碰撞理论中的阈能 E_c 与阿仑尼乌斯活化能 E_a 在物理意义和数值上有何不同?

四、计算题。(本大题共 7 小题, 共 84 分)

(计算时可能用到的常数: $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $F=96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A=6.023 \times 10^{23}$; $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。)

1. (10分) 将 101.325kPa、117.8°C 的 1mol 液态正丁醇注入真空容器中蒸发成同温同压的正丁醇蒸气, 测得该过程的热为 48.1kJ, 计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。已知正丁醇的正常沸点为 117.8°C, 正丁醇蒸气可看作理想气体, 液体体积相比较气体体积可忽略不计。

2. (15分) 空气和甲醛蒸汽通过银催化剂后, 可以得到甲醛, 在反应过程中银逐渐失去光泽, 并有些碎裂。反应式为: $2\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(s)$, 已知:

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus(298\text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{pm}^\ominus(298\text{K} \sim 823\text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Ag(s)	0	42.71	25.35
O ₂ (g)	0	205.14	29.36
Ag ₂ O(s)	-31.05	121.71	65.86

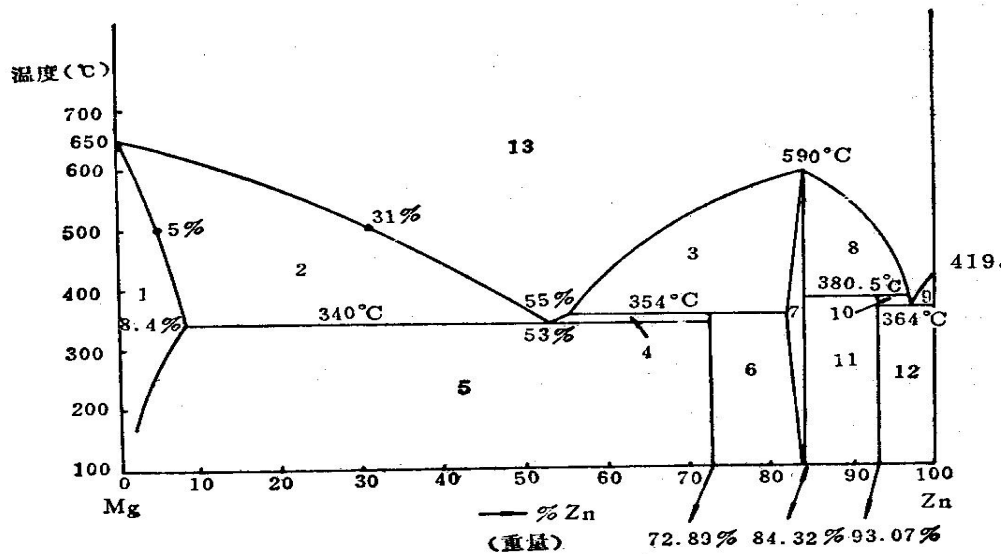
试通过计算说明在 838K 和大气压力为 100kPa 的反应条件下, 银催化剂是否能被氧化为氧化银?

昆明理工大学 2021 年硕士研究生招生入学考试试题

3、(12分) 300K 时液态 A 的饱和蒸气压 $p_A^* = 37.33\text{kPa}$ ，液态 B 的饱和蒸气压 $p_B^* = 22.65\text{kPa}$ ，当 2mol A 和 2mol B 混合后液面上的蒸气压为 50.63kPa，蒸气中 $y_A = 0.60$ ，设蒸气为理想气体，求：(1) 溶液中 A 的活度，B 的活度；(2) 溶液中 A 和 B 的活度系数；(3) 混合过程的 $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

4、(15分) 相图题。下图为 101.325kPa 下 Mg-Zn 二组分系统 T-x 相图：

- (1) 列表指出图中编号为 1、2、3、4、6、8、10、11 的相区的相态成分、条件自由度数；
- (2) 指出 340°C 和 354°C 的水平线上发生的反应类型，并写出反应方程式；
- (3) 含有 20%Zn 的合金熔体 100 千克冷却至 500°C 时，析出哪种固体物质？其数量为多少千克？



5、(12分) 25°C 时，电池反应： $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Hg(l)}$ 的电动势与温度成线性关系，直线的斜率为 $1.45 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ (已知： $\Delta_f H_m^\ominus (\text{PbCl}_2, \text{s}) = -359.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus (\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{s}) = -264.85 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 (1) 将其设计成原电池，写出电池符号和电极反应；(2) 计算电池可逆放电时的 Q_r (按以上电池反应) 及该反应的 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r H_m$ ，并计算电池电动势 E ；(3) 根据计算结果说明焓变与反应热的关系。

6、(12分) 双环戊烯单分子气相热分解反应，在 483K 时的速率常 $k(483\text{K}) = 2.05 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ，545K 时的速率常数 $k(545\text{K}) = 1.86 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 。试计算：(1) 反应的活化能 E_a ；(2) 计算 500K 时的半衰期及双环戊烯分解 90% 所需时间；(3) 反应在 500K 时的活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m$ 。

7、(8分) 已知某溶胶的粘度其黏度 $\eta = 0.001 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，其粒子的密度近似为 $\rho = 1 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，在 1s 时间内粒子在 x 轴方向的平均位移 $\bar{x} = 1.4 \times 10^{-5} \text{m}$ 。试计算：

- (1) 298K 时，胶体的扩散系数 D ；
- (2) 胶粒的平均直径 d ；
- (3) 胶团的摩尔质量。