

曲阜师范大学 2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业名称: 物理化学、分析化学、有机化学、无机化学

考试科目名称: 物理化学

注 意 事 项	1. 试题共 <u>6</u> 页。
	2. 答案必须写在答题纸上, 写明题号, 不用抄题。
	3. 试题与答题纸一并交上。
	4. 须用蓝、黑色钢笔或签字笔作答, 字迹清楚。
	5. 允许使用计算器。

一、选择题 (每题 2 分, 共 34 分)

1. 某反应, 当反应物反应掉 $5/9$ 所需时间是它反应掉 $1/3$ 所需时间的 2 倍, 则该反应是:

- (A) 一级反应
- (B) 零级反应
- (C) 二级反应
- (D) $3/2$ 级反应

2. 哪一种相变过程可以利用来提纯化学药品?

- (A) 凝固
- (B) 沸腾
- (C) 升华
- (D) (A)、(B)、(C) 任一种

3. 外加直流电场于胶体溶液, 向某一电极作定向运动的是:

- (A) 胶核
- (B) 胶粒
- (C) 胶团
- (D) 紧密层

4. 在通常情况下, 对于二组分物系能平衡共存的最多相为:

- (A) 1
- (B) 2
- (C) 3
- (D) 4

5. 在分子运动的各配分函数中与压力有关的是:

- (A) 电子运动的配分函数
- (B) 平均配分函数
- (C) 转动配分函数
- (D) 振动配分函数

6. 一级反应的浓度与时间的线性关系是:

- (A) $c_A \sim t$
- (B) $\ln c_A \sim t$
- (C) $1/c_A \sim t$
- (D) 以上均不成立

7. 恒温恒压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 当 A 的偏摩尔体积随温度的改变而增加时, 则相应的 B 的偏摩尔体积随浓度的改变一定将是:

- (A) 增加 (B) 减少
(C) 不变 (D) 不确定

8. 恒温恒压条件下, 某化学反应若在电池中可逆进行时吸热, 据此可以判断下列热力学量中何者一定大于零?

- (A) ΔU (B) ΔH
(C) ΔS (D) ΔG

9. 从热力学基本关系式得知 $(\partial F / \partial V)_T$ 等于:

- (A) $(\partial H / \partial S)_p$
(B) $(\partial G / \partial T)_p$
(C) $(\partial H / \partial T)_s$
(D) $(\partial U / \partial V)_s$

10. 双原子分子以平衡位置为能量零点, 其振动的零点能等于:

- (A) kT (B) $(1/2)kT$
(C) $h\nu$ (D) $(1/2)h\nu$

11. 1 mol 理想气体向真空膨胀, 若其体积增加到原来的 10 倍, 则体系、环境和孤立体系的熵变应分别为:

- (A) $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0
(B) $-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0
(C) $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0, $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
(D) 0, 0, 0

12. 已知反应 $3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}_3(\text{g})$ 在 25°C 时, $\Delta_r H_m^\ominus = -280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则对该反应有利的条件是:

- (A) 升温升压 (B) 升温降压 (C) 降温升压 (D) 降温降压

13. Tafel 公式 $\eta = a + b \lg j$ 的适用范围是:

- (A) 仅限于氢超电势
(B) 仅限于 $j \approx 0$, 电极电势稍有偏差的情况
(C) 仅限于阴极超电势, 可以是析出氢, 也可以是其他
(D) 可以是阴极超电势, 也可以是阳极超电势

14. 溶胶的聚沉速度与电动电位有关, 即:

- (A) 电动电位愈大, 聚沉愈快
(B) 电动电位愈小, 聚沉愈快
(C) 电动电位为零, 聚沉愈快
(D) 电动电位愈负, 聚沉愈快

15. 半衰期为 10 d 的某放射性元素净重 8 g, 40 d 后其净重为:

- (A) 4 g
- (B) 2 g
- (C) 1 g
- (D) 0.5 g

16. 若算得电池反应的电池电动势为负值时, 表示此电池反应是:

- (A) 正向进行
- (B) 逆向进行
- (C) 不可能进行
- (D) 反应方向不确定

17. 测定溶液的 pH 值的最常用的指示电极为玻璃电极, 它是:

- (A) 第一类电极
- (B) 第二类电极
- (C) 氧化还原电极
- (D) 氢离子选择性电极

二、填空题 (每题 2 分 共 24 分)

18. 已知反应 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的平衡常数为 K_1 ; $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$ 的平衡常数为 K_2 ; $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$ 的平衡常数为 K_3 ; 则 K_3 与 K_1, K_2 的关系为 _____。

19. 在横线上填上 $>$ 、 $<$ 、 $=$ 或 $?$ ($?$ 代表不能确定)。

氢气和氯气在绝热刚性容器中反应, 则:

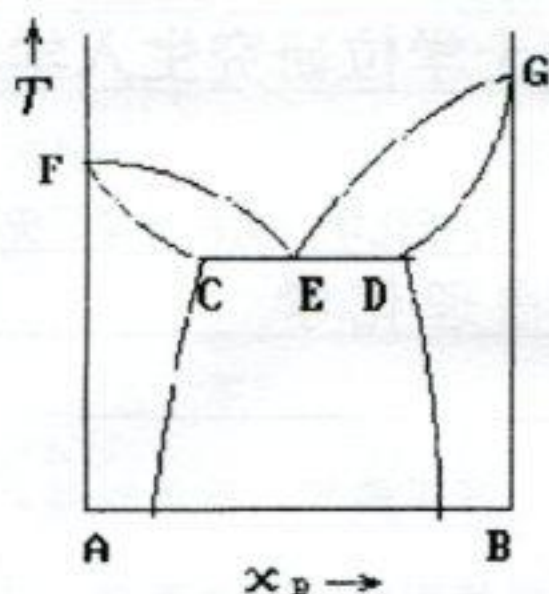
- (A) W _____ 0
- (B) ΔU _____ 0
- (C) ΔH _____ 0
- (D) Q _____ 0

20. 在密闭的容器中, $CaCO_3(s)$ 和 $NH_4HCO_3(s)$ 同时分解达到平衡后, 体系中的相数是 _____。

21. 从微观角度而言, 熵具有统计意义, 它是体系 _____ 的一种量度。熵值小的状态相对于 _____ 的状态。在隔离体系中, 自 _____ 的状态向 _____ 的状态变化, 是自发性变化的方向, 这就是热力学第二定律的本质。

22. 当用三角形坐标 (三个顶点为 A, B, C) 来表示三组分体系时, 若物系点在通过 A 点的一条直线上变动时, 则此物系的特点是 _____。

23. 在 A 和 B 形成的凝聚体系的相图中 (如下图所示), 自由度为 0 的部位有哪些 ?



24. 300 K 时, 将 1 mol 理想气体在等温下使其体积从 15 dm^3 变到 45 dm^3 , 则其吉布斯自由能变化 $\Delta G =$ _____。

25. 四个麦克斯韦关系式分别是: _____、_____, _____和 _____。

26. 对一封闭体系, $W_f = 0$ 时, 下列过程中体系的 ΔU , ΔS , ΔG 何者必为零?

- (1) 绝热密闭刚性容器中进行的化学反应过程 _____;
- (2) 某物质的恒温恒压可逆相变过程 _____;
- (3) 某物质经一循环恢复原状态 _____。

27. NaCl(s) 和含有稀 HCl 的 NaCl 饱和水溶液的平衡体系, 其独立组分数是 _____。

28. 在温度为 1000 K 时的理想气体反应: $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = 29.0 \text{ kPa}$, 则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus =$ _____。

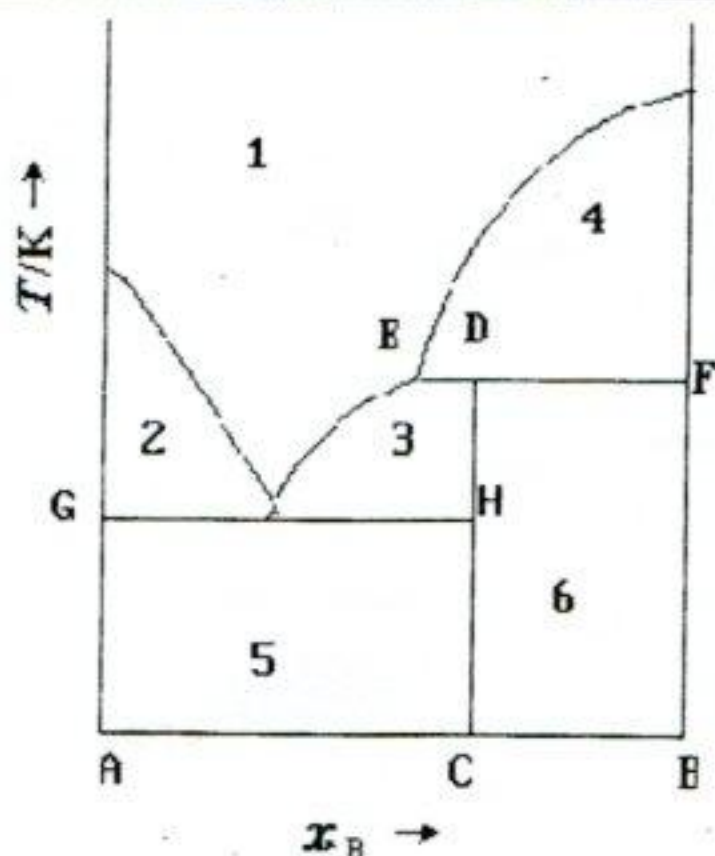
29. 300 K 时, 0.125 mol 正庚烷 (液体) 在弹式量热计中完全燃烧, 放热 602 kJ, 反应 $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l}) + 11\text{O}_2(\text{g}) = 7\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r U_m =$ _____, $\Delta_r H_m =$ _____。($RT \approx 2.5 \text{ kJ}$)

三、计算题 (每题 10 分 共 50 分)

30. 已知二组分 A, B 体系的相图如下。

(1) 标出各区的相态, 水平线 EF, GH 及垂线 CD 上体系的自由度是多少?

(2) 已知纯 A 的熔化熵 $\Delta_{\text{fus}} S_m = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其固体热容较液体热容小 $5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。低共熔点温度时溶液组成为 $x_A = 0.6$ (摩尔分数), 把 A 作为非理想液体混合物中的溶剂时, 求在低共熔点时熔液中 A 的活度系数 γ_A 。



31. 298 K 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应半衰期 $t_{1/2}$ 为 5.7 h, 此值与 N_2O_5 的起始浓度无关, 试求:

- (甲) 该反应的速率常数
- (乙) 作用完成 90% 时所需时间。

32. 1 mol 单原子分子理想气体, 初始状态为 25°C, 101 325 Pa 经历 $\Delta U = 0$ 的可逆变化后, 体积为初始状态的 2 倍。请计算 Q, W 和 ΔH 。

33. 液态氨和固态氨的蒸气压与温度的关系分别为:

$$\ln[p(\text{l}) / \text{Pa}] = 24.38 - 3063 \text{ K} / T$$

$$\ln[p(\text{s}) / \text{Pa}] = 27.92 - 3754 \text{ K} / T$$

- 试求: (1) 三相点的温度与压力;
(2) 三相点的蒸发热、升华热和熔化热。

34. 用搅拌器对 1 mol 理想气体作搅拌功 41.84 J, 并使其温度恒压地升高 1 K, 若此气体 $C_{p,m} = 29.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 。

四、问答题 (每题 7 分 共 42 分)

35. 将下列反应设计成电池, 根据电池 E 值判断该反应是否自发? 设离子活度都为 1。



已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}) = -0.63 \text{ V}$ 。

36. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 与 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KI}$ 溶液等体积混合, 形成 AgI 溶胶, 请写出 AgI 胶团的结构。

37. 酚水双液系可分为水层和酚层, 构成两个共轭液层。试问类似这样的共轭液层能否组成理想溶液? 何故?

38.用 Pt 为电极,通电子稀 CuSO_4 溶液,指出阴极部、中部、阳极部中溶液的颜色在通电过程中有何变化?若都改用 Cu 作电极,三个部分溶液颜色变化又将如何?

39.试证明,相同反应级数的平行反应:

$$E_a = \frac{\sum_i k_i E_i}{\sum_i k_i}$$

40.解释理论分解电压和实际分解电压,并简要说明其不一致的原因。