

## 曲阜师范大学 2010 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业名称: 无机、有机、分析、物化

考试科目名称: 物理化学

- |                  |   |
|------------------|---|
| 注<br>意<br>事<br>项 | 1. 试题共 7 页。<br>2. 答案必须写在答题纸上, 写明题号, 不用抄题。<br>3. 试题与答题纸一并交上。<br>4. 须用蓝、黑色钢笔或签字笔作答, 字迹清楚。<br>5. 可以使用计算器 |
|------------------|---|

## 一、选择题 (每题 2 分 共 50 分)

- 101.325 kPa,  $-5^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 其体系熵变: ( )  
 (A)  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}} > 0$   
 (B)  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}} < 0$   
 (C)  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}} \leq 0$   
 (D)  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}} = 0$
- 400 K 时, 某气相反应的速率常数  $k_p = 10^{-3}(\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 如速率常数用  $k_c$  表示, 则  $k_c$  应为: ( )  
 (A)  $3.326 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 (B)  $3.0 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 (C)  $3326 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 (D)  $3.0 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- 原电池是指: ( )  
 (A) 将电能转换成化学能的装置  
 (B) 将化学能转换成电能的装置  
 (C) 可以对外作电功的装置  
 (D) 对外作电功同时从环境吸热的装置
- 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)  $\Delta U$  (B)  $\Delta H$   
 (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta G$
- 在标准压力  $p^{\ominus}$  下,  $383.15 \text{ K}$  的水变为同温下的蒸气, 吸热  $Q_p$ 。该相变过程中, 哪个关系式不能成立? ( )  
 (A)  $\Delta G < 0$  (B)  $\Delta H = Q_p$   
 (C)  $\Delta S_{\text{iso}} < 0$  (D)  $\Delta S_{\text{iso}} > 0$

6. 对不同物态的  $\text{CO}_2$  (分别为 s, l, g 态), 恒温压力增加, 则化学势增加的趋势是: ( )
- (A)  $d\mu(g) > d\mu(l) > d\mu(s)$   
 (B)  $d\mu(s) > d\mu(l) > d\mu(g)$   
 (C)  $d\mu(l) > d\mu(g) > d\mu(s)$   
 (D)  $d\mu(g) > d\mu(s) > d\mu(l)$
7. 在 101.3 kPa 下, 110℃ 的水变为 110℃ 水蒸气, 吸热  $Q_p$ , 在该相变过程中下列哪个关系式不成立? ( )
- (A)  $\Delta S_{\text{总}} > 0$   
 (B)  $\Delta S_{\text{总}}$  不确定  
 (C)  $\Delta S_{\text{总}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$   
 (D)  $\Delta S_{\text{总}} < 0$
8. 碘的三相点处在 115℃ 和 12 kPa 上, 这意味着液态碘: ( )
- (A) 比固态碘密度大 (B) 在 115℃ 以上不能存在  
 (C) 在  $p^*$  压力下不能存在 (D) 不能有低于 12 kPa 的蒸气压
9. 关于浓差电池, 下述说法正确的是: ( )
- (A) 反应物直接由一相迁入到另一相  
 (B) 标准电动势为零  
 (C) 电动势不能由能斯特方程计算  
 (D) 标准电动势不一定为零
10. 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势: ( )
- (A) 高 (B) 低  
 (C) 相等 (D) 不可比较
11. 25℃ 时电极  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O}) | \text{H}_2$  的标准电极电势为: ( )
- (A) 0  
 (B) 0.401 V  
 (C) 0.828 V  
 (D) -0.828 V
12. 下列关系式中哪个不需要理想气体的假设? ( )
- (A)  $C_p - C_V = nR$   
 (B)  $(d \ln p)/dT = \Delta H/RT^2$   
 (C) 对恒压过程,  $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$   
 (D) 对绝热可逆过程,  $pV^\gamma = \text{常数}$
13. 理想气体自状态  $p_1, V_1, T$  等温膨胀到  $p_2, V_2, T$ , 此过程的  $\Delta F$  与  $\Delta G$  的关系是: ( )
- (A)  $\Delta F > \Delta G$  (B)  $\Delta F < \Delta G$   
 (C)  $\Delta F = \Delta G$  (D) 无确定关系

14. 25℃时, 1 mol 理想气体等温膨胀, 压力从  $10p^\circ$  变到  $p^\circ$ , 体系吉布斯自由能变化多少? ( )  
 (A) 0.04 kJ (B) -12.4 kJ  
 (C) 1.24 kJ (D) -5.70 kJ
15. 恒压下, 无相变的单组分封闭体系的焓值随温度的升高而: ( )  
 (A) 增加 (B) 减少  
 (C) 不变 (D) 不一定
16. 反应  $A \longrightarrow 2B$  在温度  $T$  时的速率方程为  $d[B]/dt = k_B[A]$ , 则此反应的半衰期为: ( )  
 (A)  $\ln 2/k_B$   
 (B)  $2\ln 2/k_B$   
 (C)  $k_B \ln 2$   
 (D)  $2k_B \ln 2$
17. 在一容器(是由体积相等的两部分构成)内, 置入 1 mol 理想气体, 这 1 mol 理想气体分子全部处在一方的数学概率等于: ( )  
 (A)  $(1/2)^{L/[L]}$  (B)  $2L/[L]$   
 (C)  $(1/2)^{L/[L]}$  (D)  $2^{L/[L]}$
18. 两个活化能不相同的反应, 如  $E_2 > E_1$ , 且都在相同的升温区间内升温, 则: ( )  
 (A)  $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$   
 (B)  $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$   
 (C)  $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$   
 (D)  $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$
19. 在 300℃时, 2 mol 某理想气体的吉布斯自由能  $G$  与赫姆霍兹自由能  $F$  的差值为: ( )  
 (A)  $G-F=1.247$  kJ (B)  $G-F=2.494$  kJ  
 (C)  $G-F=4.988$  kJ (D)  $G-F=9.977$  kJ
20. 范德华气体绝热向真空膨胀后, 气体的温度: ( )  
 (A) 上升 (B) 下降  
 (C) 不变 (D) 无法确定
21. 吉布斯自由能判据可以写作: ( )  
 (A)  $(dG)_{T, p, W=0} \leq 0$   
 (B)  $(dG)_{T, p, W_f=0} \leq 0$



(C)  $(dG)_{T, p, W=0} \geq 0$

(D)  $(dG)_{T, p, W_e=0} \geq 0$

22. 二级反应的速率常数的单位是: ( )

(A)  $s^{-1}$

(B)  $dm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

(C)  $s^{-1} \cdot mol^{-1}$

(D)  $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$

23. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性? ( )

(A)  $\Delta H$

(B)  $\Delta G$

(C)  $\Delta S$

(D)  $\Delta U$

24. 在 300℃ 时, 2 mol 某理想气体的吉布斯自由能  $G$  与赫姆霍兹自由能  $F$  的差值为: ( )

(A)  $G-F=1.247 \text{ kJ}$

(B)  $G-F=2.494 \text{ kJ}$

(C)  $G-F=4.988 \text{ kJ}$

(D)  $G-F=9.977 \text{ kJ}$

25. 两个活化能不相同的反应, 如  $E_2 > E_1$ , 且都在相同的升温度区间内升温, 则: ( )

(A)  $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$

(B)  $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$

(C)  $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$

(D)  $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

## 二、填空题 (每题 2 分 共 30 分)

26. 用  $NH_4VO_3$  和浓  $HCl$  作用, 可制得稳定的  $V_2O_5$  溶胶, 其胶团结构是:

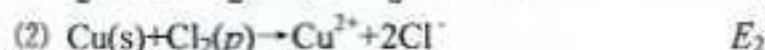
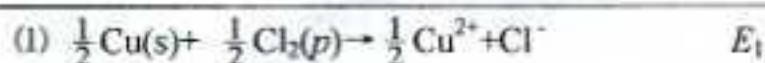
\_\_\_\_\_。

27. 某反应速率常数  $k = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 反应物的起始浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 该反应进行完全所需时间为 \_\_\_\_\_。

28. 300 K 时, 将 2 mol Zn 片溶于过量的稀硫酸中, 若反应在敞口容器中进行时放热  $Q_p$ , 在封闭刚性容器中进行时放热  $Q_V$ , 则  $Q_V - Q_p =$  \_\_\_\_\_ J。

29. 在一个真空容器中, 投入  $CaCO_3(s)$  加热分解达平衡, 其独立组分数为 \_\_\_\_\_。若投入  $NH_4HS(s)$  加热分解达平衡, 则其独立组分数为: \_\_\_\_\_。

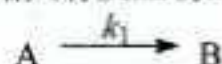
30. 电池反应和电动势如下所示:



设(1)和(2)中各物质的活度均相同, 则  $E_1$  与  $E_2$  的关系为: \_\_\_\_\_

31. 1 mol 单原子分子理想气体, 从  $p_1=202\ 650\text{Pa}$ ,  $T_1=273\text{K}$  在  $p/T=\text{常数}$  的条件下加热, 使压力增加到  $p_2=405\ 300\text{Pa}$ , 则体系做的体积功  $W=\text{_____J}$ 。

32. 对起始只有反应物的平行反应:



当反应级数相同时, 且  $[\text{B}]_0$ ,  $[\text{C}]_0$  均为零时, 其反应速率之比等于\_\_\_\_\_。

33. 反应  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{NO}_2^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} + \text{Br}^-$ , 随离子强度的增加反应速率若要改变反应速率 25%, 离子强度应为\_\_\_\_\_。

34. 某气体的状态方程为  $p=f(V)T$ ,  $f(V)$  仅为体积的函数, 等温下该气体的熵随体积的增加而\_\_\_\_\_。

35. 选择“>”、“<”、“=” 中的一个填入下列空格:

理想气体经节流膨胀,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 0。

36. 由等体积的  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KI}$  和  $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$  溶液制备的  $\text{AgI}$  溶胶, 分别加  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{FeCl}_3$  时, 其聚沉值最小者是\_\_\_\_\_。

37. 经验规则“温度每增加 10 K, 反应速率增加 2 倍”。在  $T_1=298\text{K}$  和  $T_2=308\text{K}$  时, 符合这规则的活化能值  $E_a=\text{_____}$ 。

38. 综合反应  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ , 稳态近似处理的条件是 \_\_\_\_\_。  
稳态浓度  $c_B=\text{_____}$ 。

39. 某气体服从状态方程  $pV_m = RT + \alpha p$  ( $\alpha > 0$  的常数), 若该气体经恒温可逆膨胀, 其内能变化  $\Delta U_m=\text{_____J}$ 。

40. 乳状液有 O/W 型和 W/O 型, 牛奶是一种乳状液, 它能被水稀释, 所以它属于\_\_\_\_\_型。

### 三、计算题 (每题 10 分 共 50 分)

41. 298.15 K 时, 液态乙醇的摩尔标准熵为  $160.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 在此温度下蒸气压是 7.866 kPa, 汽化热为  $42.635\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算标准压力  $p^\ominus$  下, 298.15 K 时乙醇蒸气的摩尔标准熵。假定乙醇蒸气为理想气体。



42. 已知甲醇在 263 K 至 353 K 范围内蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{Pa}) = -2001/(T/\text{K}) + 8.8017$$

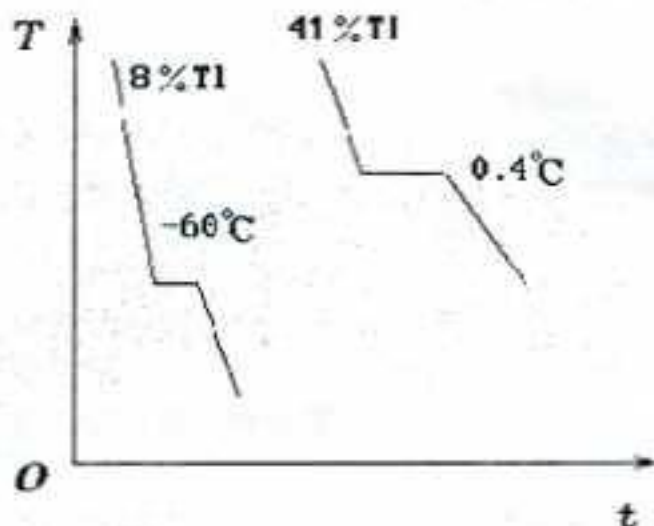
试计算甲醇在此区间的汽化热。

43. 等压下, Tl, Hg 及其仅有的一个化合物 ( $\text{Tl}_2\text{Hg}_3$ ) 的熔点分别为  $303^\circ\text{C}$ ,  $-39^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$ 。另外还已知组成为含 8% (质量分数) Tl 的溶液和含 41% Tl 的溶液的步冷曲线如下图。

Hg, Tl 的固相互不相溶。

(1) 画出上面体系的相图。(Tl, Hg 的相对原子质量分别为 204.4, 200.6)

(2) 若体系总量为 500 g, 总组成为 10% Tl, 温度为  $20^\circ\text{C}$ , 使之降温至  $-70^\circ\text{C}$  时, 求达到平衡后各相的量。



44. 反应  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  的平衡常数在  $250 \sim 400 \text{ K}$  温度范围内为  $\ln K_p^\ominus = 37.32 - [21\,020 / (T/\text{K})]$ , 请计算  $300 \text{ K}$  时反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

45. 在  $298 \text{ K}$  时有下述电池:



已知当 HI 浓度  $m = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $E = 0.97 \text{ V}$ ; 当  $m = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $E = 0.41 \text{ V}$ 。电极  $\text{Au}^+ | \text{Au}(\text{s})$  的  $\phi^\ominus$  值为  $1.68 \text{ V}$ , 试求:

- HI 溶液浓度为  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的  $\gamma_{\pm}$
- $\text{Au}(\text{s})$  的活度积  $K_a$

#### 四、问答题 (每题 5 分 共 20 分)

46. 一个绝热圆筒上有一个理想的(无摩擦无重量的)绝热活塞, 其内有理想气体, 内壁绕有电炉丝。当通电时气体就慢慢膨胀, 因为这是个恒压过程,  $Q_p = \Delta H$ , 又因为是绝热体系, 所以  $\Delta H = 0$ , 这个结论是否正确, 为什么?

47. 含有  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$  及  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AlCl}$  (强电解质) 的水溶液的电导率是  $38.2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 如果  $\text{K}^+$  及  $\text{Cl}^-$  的离子摩尔电导率分别是  $74 \times 10^{-4}$  和  $76 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试问离子  $\text{Al}^{3+}$  的摩尔电导率  $\Lambda_m(\text{Al}^{3+})$  是多少?

48. 无限稀释电解质水溶液的摩尔电导率与其正负离子的电迁移率之间的关系，在一定温度下可以表示为  $\Lambda_m^\infty = \nu_+ z_+ U_+^\infty F + \nu_- |z_-| U_-^\infty F$ ，试问在一定温度下，无限稀释水溶液中任一种离子的摩尔电导率与其电迁移率之间存在何种关系？
49. 某气体的状态方程为： $pV_m = RT + \alpha p$ ，式中  $\alpha$  为常数，试推导在恒温条件下，该气体的焓与压力的关系。