

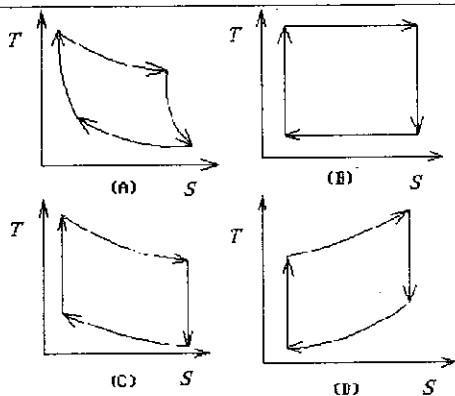
# 曲阜师范大学 2011 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业名称: 物理化学; 无机化学; 有机化学; 分析化学  
考试科目名称: 物理化学

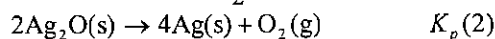
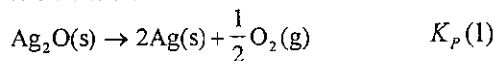
注	1. 试题共 <u>6</u> 页。
意	2. 答案必须写在答题纸上, 写明题号, 不用抄题。
事	3. 试题与答题纸一并交上。
项	4. 须用蓝、黑色钢笔或签字笔作答, 字迹清楚。

## 一、选择题 (每题 2 分, 共 40 分)

1. 热力学基本公式  $dG = -SdT + Vdp$  可适用的过程是 ( )  
(A) 298K, 101 325Pa 的水蒸发过程  
(B) 理想气体真空膨胀  
(C) 电解水制取氢  
(D)  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  未达平衡
2.  $\Delta H = Q_p$ , 此式适用于下列那个过程 ( )  
(A) 理想气体从 1 013 250 Pa 反抗恒定的外压 101 325 Pa 膨胀到 101 325 Pa  
(B) 电解  $CuSO_4$  水溶液  
(C)  $0^\circ C$ , 101 325 Pa 下冰融化成水  
(D) 气体从 (298 K, 101 325 Pa) 可逆变化到 (373 K, 10 132.5 Pa)
3.  $CuSO_4$  与水可生成  $CuSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  三种水合物, 则在一定温度下与水蒸气平衡的含水盐最多为 ( )  
(A) 3 种 (B) 2 种 (C) 1 种 (D) 不可能有共存的含水盐
4. 关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是 ( )  
(A) 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零  
(B) 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量  
(C) 除偏摩尔吉布斯自由能外, 其他偏摩尔量都不等于化学势  
(D) 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式
5. 1 mol 范德华气体的  $(\partial S / \partial V)_T$  应等于 ( )  
(A)  $R / (V_m - b)$  (B)  $R / V_m$  (C) 0 (D)  $-R / (V_m - b)$
6. 理想气体的 atto 循环由下面四个可逆步骤构成:  
(A) 气体绝热可逆压缩  
(B) 恒容升温, 气体从环境吸热  
(C) 气体经绝热膨胀作功  
(D) 恒容降温回到原态  
该循环过程的  $T-S$  图为 ( )



7.  $\text{Ag}_2\text{O}$  分解可用下面两个计量方程之一表示, 其相应的平衡常数也一并列出:



设气相为理想气体, 且已知反应是吸热的, 试判断下列结论哪个是正确的 ( )

- (A)  $K_p(2) = K_p^{\frac{1}{2}}(1)$                       (B)  $K_p(2) = K_p(1)$   
 (C)  $K_p(2)$  随温度的升高而增大      (D)  $\text{O}_2$  的平衡压力与计量方程的写法无关

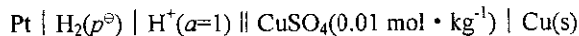
8. 对恒沸混合物的描述, 下列各种叙述中哪一种是不正确的 ( )

- (A) 与化合物一样, 具有确定的组成  
 (B) 不具有确定的组成  
 (C) 平衡时, 气相和液相的组成相同  
 (D) 其沸点随外压的改变而改变

9. 下列电池不属于浓差电池的是 ( )

- (A)  $\text{Tl}(\text{Hg})(a_1)|\text{Tl}^+(\text{aq})|\text{Tl}(\text{Hg})(a_2)$   
 (B)  $\text{Na}(\text{Hg})(a)|\text{NaCl}(m_1)||\text{NaCl}(m_2)|\text{Na}(\text{Hg})(a)$   
 (C)  $\text{Na}(\text{Hg})(a)|\text{NaCl}(m_1)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})-\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{NaCl}(m_2)|\text{Na}(\text{Hg})(a)$   
 (D)  $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{NaCl}(\text{aq})|\text{Na}(\text{Hg})(a)|\text{NaCl}(\text{CH}_3\text{CN 溶液})|\text{Na}(\text{s})$

10. 在 298 K 时有如下电池:



若在右边溶液中加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液, 则电池的电动势将 ( )

- (A) 增加      (B) 下降      (C) 不变      (D) 无法判断

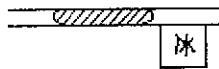
11. 连串反应  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$  其中  $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.2 \text{ min}^{-1}$ , 假定反应开始时只有 A, 且浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则 B 浓度达最大的时间为 ( )

- (A) 0.3 min      (B) 5.0 min      (C) 6.93 min      (D)  $\infty$

12. 在下图的毛细管内装入普通不润湿性液体, 当将毛细管右端用冰块冷却时, 管内

液体将 ( )

- (A) 向左移动 (B) 向右移动 (C) 不移动 (D) 左右来回移动



13. 对亚铁氰化铜负溶胶而言, 电解质  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  的聚沉能力顺序为 ( )

- (A)  $\text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4$   
(B)  $\text{CaSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$   
(C)  $\text{CaCl}_2 > \text{CaSO}_4 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{SO}_4$   
(D)  $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$

14. 一定体积的水, 当聚成一个大水球或分散成许多水滴时, 同温度下, 两种状态相比, 以下性质保持不变的有 ( )

- (A) 表面能 (B) 表面张力 (C) 比表面 (D) 液面下的附加压力

15. 在用对消法测定可逆电池电动势时, 通常必须用到 ( )

- (A) 标准氢电极 (B) 甘汞电极  
(C) 标准电池 (D) 活度为 1 的电解质溶液

16. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下变化 ( )

- (A)  $\varphi_{\text{正, 阳}} > \varphi_{\text{阴}} ; \varphi_{\text{正, 阴}} > \varphi_{\text{阴}}$   
(B)  $\varphi_{\text{正, 阴}} < \varphi_{\text{阴}} ; \varphi_{\text{正, 阴}} > \varphi_{\text{阴}}$   
(C)  $\varphi_{\text{正, 阴}} < \varphi_{\text{阴}} ; \varphi_{\text{正, 阴}} < \varphi_{\text{阴}}$   
(D)  $\varphi_{\text{正, 阴}} > \varphi_{\text{阴}} ; \varphi_{\text{正, 阴}} < \varphi_{\text{阴}}$

17. 胶体粒子的 Zeta 电势是指 ( )

- (A) 固体表面处与本体溶液之间的电位降  
(B) 紧密层、扩散层分界处与本体溶液之间的电位降  
(C) 扩散层处与本体溶液之间的电位降  
(D) 固液之间可以相对移动处与本体溶液之间的电位降

18. 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是 ( )

- (A)  $\text{H}_2$  (B)  $\text{CH}_4$  (C)  $\text{CO}_2$  (D)  $\text{NO}$

19. 根据理想稀溶液中溶质和溶剂的化学势公式:

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^*(T, p) + RT \ln x_{\text{B}}, \quad \mu_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^*(T, p) + RT \ln x_{\text{A}}$$

下面叙述中不正确的是 ( )

- (A)  $\mu_{\text{A}}^*(T, p)$  是纯溶剂在所处  $T, p$  时的化学势  
(B)  $\mu_{\text{B}}^*(T, p)$  是  $x_{\text{B}} = 1$ , 且仍服从亨利定律的假想状态的化学势, 而不是纯溶质的化学势  
(C) 当溶质的浓度用不同方法 (如  $x_{\text{B}}, m_{\text{B}}, c_{\text{B}}$ ) 表示时,  $\mu_{\text{B}}^*(T, p)$  不同, 但  $\mu_{\text{B}}$  不变  
(D)  $\mu_{\text{A}}^*(T, p)$  只与  $T, p$  及溶剂的性质有关,  $\mu_{\text{B}}^*(T, p)$  只与  $T, p$  及溶质的性质有关



30. 某反应的速率常数  $k = 7.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 又初始浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则该反应的半衰期为\_\_\_\_\_。

31. 某二级反应, 反应物消耗 1/3 需时间 10 min, 若再消耗 1/3 还需时间为\_\_\_\_\_。

32. 液滴越小, 饱和蒸气压越\_\_\_\_\_; 液体中的气泡越小, 气泡内液体的饱和蒸气压越\_\_\_\_\_。

33.  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液的离子强度是\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

34. 在 298 K 时, 气相反应  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -16778 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则反应的平衡常数  $K_p^\ominus$  为\_\_\_\_\_。

35. 298 K 时, 无限稀薄的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液中, 正离子迁移数  $t_+$  = 0.491。已知  $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.0150 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{Cl}^-$  离子的电迁移率  $U_{\text{Cl}^-}^\infty =$ \_\_\_\_\_。

36. 有理想气体反应达化学平衡  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 3\text{C}(\text{g})$ , 在等温下维持体系总压不变, 向体系中加入惰性气体, 平衡\_\_\_\_\_移动; 若将气体置于钢筒内加入惰性气体后平衡\_\_\_\_\_移动。

37. 在 300 K 时, 鲜牛奶 5 h 后即变酸, 但在 275 K 的冰箱里, 可保存 50 h, 牛奶变酸反应的活化能是\_\_\_\_\_。

38. 以 KI 和  $\text{AgNO}_3$  为原料制备 AgI 溶胶时, 如果  $\text{AgNO}_3$  过量, 则制得的 AgI 胶团结构为\_\_\_\_\_。

39. 电极  $\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag}(\text{s})$  与  $\text{ZnCl}_2(m_2)|\text{Zn}(\text{s})$  组成自发电池的书面表示式为\_\_\_\_\_。选用的盐桥为\_\_\_\_\_。

40. 298 K 时,  $\text{HCl}(\text{g}, M_r=36.5)$  溶解在甲苯中的亨利常数为  $245 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 当  $\text{HCl}(\text{g})$  在甲苯溶液中的浓度达 2% 时,  $\text{HCl}(\text{g})$  的平衡压力为\_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (每题 10 分, 共 50 分)

41. 反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  在 1000 K 及 1200 K 时的  $K^\ominus$  分别为 2.472 和 37.58, 试计算在此温度范围内反应的平均标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  及 1100 K 时的  $K^\ominus$ 。

42. 将 1 mol 苯  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  在正常沸点 353 K 和 101.325 kPa 下, 向真空蒸发为同温、同压的蒸气, 已知在该条件下, 苯的摩尔气化焓为  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设气体为理想气体。试求:

(1) 该过程的  $Q$  和  $W$ ;

(2) 苯的摩尔气化焓  $\Delta_{\text{vap}} S_m$  和摩尔气化 Gibbs 自由能  $\Delta_{\text{vap}} G_m$ ;

(3) 环境的熵变  $\Delta S(\text{环})$ ;

(4) 根据计算结果, 判断上述过程的可逆性。

43. 已知反应  $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$ , 在 298 K 时, 有如下数据:

物质	Ag(s)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	AgCl(s)	Hg(l)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-264.93	-127.03	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	42.55	195.8	96.2	77.4

(1) 将反应设计成电池并写出电极反应;

(2) 计算 298 K 时的电动势  $E$  和温度系数  $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ ;

(3) 计算可逆热效应  $Q_R$  与恒压反应热  $Q_p$  二者之差值。

44. 某抗菌素在人体血液中分解呈现简单级数反应, 如果给患者在上午 8 点注射一针抗菌素, 然后在不同时刻  $t$  测定抗菌素在血液中的质量浓度  $\rho$  [质量浓度单位以  $\text{mg} \cdot (100 \text{ cm}^3)^{-1}$  表示], 得到如下数据:

$t/\text{h}$	4	8	12	16
$\rho / [\text{mg} \cdot (100 \text{ cm}^3)^{-1}]$	0.480	0.326	0.222	0.151

试计算:

(1) 该分解反应的级数;

(2) 求反应的速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$ ;

(3) 若抗菌素在血液中质量浓度不低于  $0.370 \text{ mg} \cdot (100 \text{ cm}^3)^{-1}$  才为有效, 求应该注射第二针的时间。

45. 试用电动势法求  $\text{Ag}_2\text{O(s)}$  在大气中的分解温度, 设大气压力为 101.3 kPa, 其中含  $\text{O}_2$  物质的量分数为 0.21. 已知 298 K 时,  $E^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}) = 0.344 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{O}_2|\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) = -30.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解反应热不随温度变化。

四、问答题 (每题 5 分, 共 20 分)

46. 对理想气体, 试证明  $C_p - C_v = nR$ 。

47. 试举出热力学中用以判断变化的方向和过程可逆性的判据, 列出各判据适用条件并作简要说明。

48. 催化反应与非催化反应相比, 有哪些特点? 催化剂能加速反应的本质是什么?

49. 在  $p^\ominus$  下,  $\text{NaCl(s)}$  与水组成的二组分系统在 252 K 时有一个低共熔点, 此时  $\text{H}_2\text{O(s)}$ ,  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$  和质量分数为 0.223 的  $\text{NaCl}$  水溶液三相共存。264 K 时, 不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$  分解为  $\text{NaCl(s)}$  和质量分数 0.27 的  $\text{NaCl}$  水溶液。已知  $\text{NaCl(s)}$  在水中的溶解度受温度的影响不大, 温度升高溶解度略有增加。请根据以上条件, 画出相图。