

杭 州 师 范 大 学

2012 年招收攻读硕士研究生入学考试题

考试科目代码： 820

考试科目名称： 物理化学

- 说明：1、命题时请按有关说明填写清楚、完整；  
2、命题时试题不得超过周围边框；  
3、考生答题时一律写在答题纸上，否则漏批责任自负；

(本试题可选用的物理常数  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $p^\ominus =100\text{K Pa}$ )

一、选择题 ( 本大题共 15 题，共计 30 分 )

1. 2 分

对于孤立体系中发生的实际过程，下列各式中不正确的是： ( )

- (A)  $W=0$                       (B)  $Q=0$   
(C)  $\Delta S>0$                       (D)  $\Delta H=0$

2. 2 分

在  $p^\ominus$ , 273.15 K 下水凝结为冰，判断体系的下列热力学量中何者一定为零？ ( )

- (A)  $\Delta U$                       (B)  $\Delta H$   
(C)  $\Delta S$                       (D)  $\Delta G$

3. 2 分

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



等温下，决定电极-溶液界面处电位差的主要因素为： ( )

- (A) 电极表面状态
- (B) 溶液中相关离子的活度
- (C) 电极和溶液的接触面积
- (D) 电极的本性和溶液中相关离子的浓度

11. 2 分

电解时，在阳极上首先发生氧化作用而放电的是： ( )

- (A) 标准还原电势最大者
- (B) 标准还原电势最小者
- (C) 考虑极化后，实际上的不可逆还原电势最大者
- (D) 考虑极化后，实际上的不可逆还原电势最小者

12. 2 分

对于气相基元反应，按过渡态理论，不正确的关系式是： ( )

- (A)  $E_a = \Delta^\ddagger U_m^\ominus + RT$
- (B)  $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + nRT$
- (C)  $E_a = E_0 + RT$
- (D)  $E_a = E_0 + mRT$

13. 2 分

同外压恒温下，微小液滴的蒸气压比平面液体的蒸气压： ( )

- (A) 大
- (B) 一样
- (C) 小
- (D) 不定

14. 2 分

把玻璃毛细管插入水中，凹面下液体所受的压力  $p$  与平面液体所受的压力  $p_0$  相比： ( )

- (A)  $p = p_0$
- (B)  $p < p_0$
- (C)  $p > p_0$
- (D) 不确定

15. 2 分

关于光化学反应的特点，以下说法不正确的是： ( )

- (A) 无需活化能
- (B) 具有良好的选择性
- (C)  $\Delta_r G_m > 0$  的反应也能发生
- (D) 温度系数小

二.计算题 (本大题共 7 题，共计 90 分)

1. 12 分

在一个有活塞的装置中，盛有 298 K，100 g 的氮，活塞上压力为  $3.03975 \times 10^6$  Pa，突然将压力降至  $1.01325 \times 10^6$  Pa，让气体绝热膨胀，若氮的  $C_{V,m} = 20.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算气体的最终温度。此氮气的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  为若干？（设此气体为理想气体）

2. 12 分

2 mol 理想气体由  $5p^\ominus$ ， $50^\circ\text{C}$  加热到  $10p^\ominus$ ， $100^\circ\text{C}$ ，试计算此气体的熵变。已知该气体的  $C_{p,m} = (5/2)R$ 。

3. 12 分

在 293.15 K 时，乙醚的蒸气压为 58.95 kPa，今在 0.10 kg 乙醚中溶入某非挥发性有机物质 0.01 kg，乙醚的蒸气压降低到 56.79 kPa，试求该有机物的摩尔质量。

4. 12 分

已知 298 K 的下列数据：

	SO <sub>2</sub> (g)	SO <sub>3</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-296.85	-395.26	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-248.11	256.02	205.03

试求  $\text{SO}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_3(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时的平衡常数  $K_f^\ominus$ 。

5. 15 分

在 298K 时，饱和 AgCl 水溶液的电导率是  $2.68 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而形成此溶液的水的电导率是  $0.86 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，硝酸、盐酸及硝酸银水溶液在 298 K 时极限摩尔电导率(用  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  表示)分别是  $4.21 \times 10^{-2}$ ， $4.26 \times 10^{-2}$ ， $1.33 \times 10^{-2}$ ，计算在此温度下 AgCl 在水中的溶解度。

6. 15 分

铅蓄电池  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2 | \text{Pb}$ ，在  $0-60^\circ\text{C}$  范围内  $E/V = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}(t/^\circ\text{C}) + 1.08 \times 10^{-8}(t/^\circ\text{C})^2$ ，已知  $25^\circ\text{C}$ ，上述电池的  $E^\ominus = 2.041\text{V}$ ，设水的活度为 1，求  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的平均活度系数。

7. 12 分

二甲醚的气相分解反应是一级反应：



813 K 时，把二甲醚充入真空反应球内，测量球内压力的变化，数据如下：

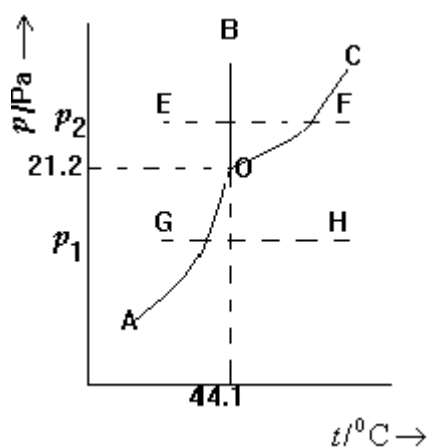
$t / \text{s}$	390	777	1587	3155	$\infty$
$p / \text{kPa}$	40.8	48.8	62.4	77.9	93.1

请计算该反应在 813 K 时的反应速率常数  $k$  和半衰期  $t_{\frac{1}{2}}$ 。

三、问答题（本大题共 1 题，共计 15 分）

1. 15 分

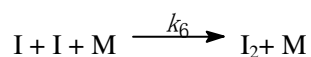
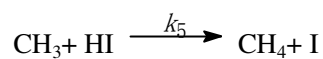
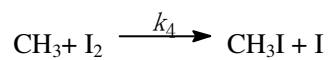
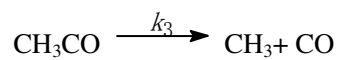
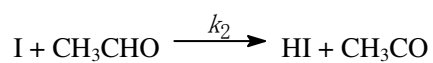
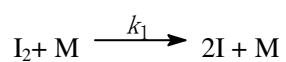
下图是根据实验结果而绘制的白磷的相图。试讨论相图中各面、线、点的含义。



四.证明题（本大题共 1 题，共计 15 分）

1. 15 分

乙醛热分解反应，能被  $\text{I}_2$  均相催化其反应历程如下：



试推导其总反应速率方程，并以各元反应活化能来表示其总反应表观活化能。