

浙江师范大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: **871**

科目名称: **物理化学**

提示:

- 1、本科目适用专业: 物理化学, 有机化学, 分析化学
- 2、请将所有答案写于答题纸上, 写在试题上的不给分;
- 3、请填写准考证号后 6 位: _____。

一、单选题(每题 2 分, 共 60 分)

1. 对于热力学能(内能)是体系状态的单值函数概念, 错误理解是:
 - (A) 体系处于一定的状态, 具有一定的热力学能
 - (B) 对应于某一状态, 热力学能只能有一个数值不能有两个以上的数值
 - (C) 状态发生变化, 热力学能也一定跟着变化
 - (D) 对应于一个内能值, 可以有多个状态
2. 一定量的单原子理想气体, 从 A 态变化到 B 态, 变化过程不知道, 但若 A 态与 B 态两点的压强、体积和温度都已确定, 那就可以求出:
 - (A) 气体膨胀所做的功
 - (B) 气体热力学能(内能)的变化
 - (C) 气体分子的质量
 - (D) 热容的大小
3. 反应 $C(\text{石墨}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H(298K) < 0$, 若将此反应放于一个恒容绝热容器中进行, 则体系:
 - (A) $\Delta T < 0$, $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$
 - (B) $\Delta T > 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H > 0$
 - (C) $\Delta T > 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$
 - (D) $\Delta T > 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$
4. 可逆热机的效率最高, 因此由可逆热机带动的火车:
 - (A) 跑的最快
 - (B) 跑的最慢
 - (C) 夏天跑的快
 - (D) 冬天跑的快
5. 理想气体在绝热条件下, 在恒外压下被压缩到终态, 则体系与环境的熵变:
 - (A) $\Delta S(\text{体}) > 0$, $\Delta S(\text{环}) > 0$
 - (B) $\Delta S(\text{体}) < 0$, $\Delta S(\text{环}) < 0$
 - (C) $\Delta S(\text{体}) > 0$, $\Delta S(\text{环}) = 0$
 - (D) $\Delta S(\text{体}) > 0$, $\Delta S(\text{环}) < 0$
6. 特鲁顿(Trouton)规则适用于
 - (A) 任何纯液体
 - (B) 二元溶液
 - (C) 缔合液体
 - (D) 正常液体
7. $\Delta G = \Delta F$ 的过程是:
 - (A) $H_2O(l, 373K, p) \rightarrow H_2O(g, 373K, p)$
 - (B) $N_2(g, 400K, 1000kPa) \rightarrow N_2(g, 400K, 100kPa)$
 - (C) 等温等压下, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$
 - (D) $Ar(g, T, p) \rightarrow Ar(g, T+100, p)$
8. 25°C 时, 将 11.2 升 O_2 与 11.2 升 N_2 混合成 11.2 升的混合气体, 该过程:
 - (A) $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$
 - (B) $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$
 - (C) $\Delta S = 0$, $\Delta G = 0$
 - (D) $\Delta S = 0$, $\Delta G < 0$
9. 下列各量中哪个是偏摩尔量:
 - (A) $(\partial U / \partial n_B)_{S, V, n_C}$
 - (B) $(\partial H / \partial n_B)_{S, V, n_C}$

- (C) $(\partial F/\partial n_B)_{T,p,n_C}$ (D) $(\partial G/\partial n_B)_{S,p,n_C}$
10. 在 101325Pa 的压力下, I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡 (无固态碘存在), 则该体系的自由度数为
(A) $f^*=1$ (B) $f^*=2$ (C) $f^*=0$ (D) $f^*=3$
11. 在 370K 和 296K 两热源之间工作的热机的最大效率为:
(A) 20% (B) 25% (C) 75% (D) 95%
12. 将 $NH_4HS(s)$ 放入 25°C 的抽空恒温容皿中, 发生下列反应:
 $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$, 则该体系的条件自由度等于:
(A) 3 (B) 2 (C) 1 (D) 0
13. 下列叙述中错误的是:
(A) 水的三相点的温度是 273.15K, 压力是 610.62 Pa
(B) 三相点的温度和压力仅由系统决定, 不能任意改变
(C) 水的冰点温度是 0°C (273.15K), 压力是 101325 Pa
(D) 水的三相点 $f=0$, 而冰点 $f=1$
14. 设反应 $A(s) = D(g) + G(g)$ 的 $\Delta_r G_m (J \cdot mol^{-1}) = -4500 + 11(T/K)$, 要防止反应发生, 温度必须:
(A) 高于 409K (B) 低于 136K
(C) 高于 136K 而低于 409K (D) 低于 409K
15. 对于恒沸物的描述, 哪一点是不正确的
(A) 恒沸物的组成恒服从定比定律 (B) 沸腾时其气液相组成相同
(C) 当压力恒定时恒沸物的组成一定 (D) 若恒沸物的恒沸点在 T-X 图上是最低点, 则在 P-X 图上是最高点
16. 电导测定应用广泛, 但下列问题中哪个是不能用电导测定来解决的
(A) 求难溶盐的溶解度 (B) 求弱电解质的解离度
(C) 求平均活度系数 (D) 测电解质溶液的浓度
17. 298 K 时, $0.005 mol \cdot kg^{-1}$ 的 KCl 和 $0.005 mol \cdot kg^{-1}$ 的 NaAc 溶液的离子平均活度系数分别为 $\gamma_{\pm,1}$ 和 $\gamma_{\pm,2}$, 则有
(A) $\gamma_{\pm,1} = \gamma_{\pm,2}$ (B) $\gamma_{\pm,1} > \gamma_{\pm,2}$ (C) $\gamma_{\pm,1} < \gamma_{\pm,2}$ (D) $\gamma_{\pm,1} \geq \gamma_{\pm,2}$
18. 金属与溶液间电势差的大小和符号主要取决于:
(A) 金属的表面性质 (B) 溶液中金属离子的浓度
(C) 金属与溶液的接触面积 (D) 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度
19. 表面吉布斯自由能与表面张力的数值:
(A) 一定相同 (B) 一定不同 (C) 有可能相同 (D) 无法比较
20. 在 25°C 无限稀的水溶液中, 离子摩尔电导率最大的是
(A) La^{3+} (B) Mg^{2+} (C) NH_4^+ (D) H^+
21. 随着电流密度由小到大增加, 电解池的实际分解电压 $V(\text{分})$ 与原电池的端电压 $V(\text{端})$ 将:
(A) $V(\text{分})$ 递增, $V(\text{端})$ 递减
(B) $V(\text{分})$ 递减, $V(\text{端})$ 递增

- (C) $V(\text{分})$ 、 $V(\text{端})$ 递增
(D) $V(\text{分})$ 、 $V(\text{端})$ 递减
22. 在一个密闭的容器中, 有大小不同的两个水珠, 长期放置后, 会发生:
(A) 大水珠变大, 小水珠变小 (B) 大水珠变大, 小水珠变大
(C) 大水珠变小, 小水珠变大 (D) 大水珠, 小水珠均变小
23. 有关绝对反应速率理论的叙述中, 不正确的是:
(A) 反应分子组实际经历途径中每个状态的能量都是最低
(B) 势能垒是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的能量之差
(C) 活化络合物在马鞍点的能量最高
(D) 反应分子组越过马鞍点后可能返回始态
24. 在低于室温的温度下, 在固体表面上的气体吸附一般是什么形式:
(A) 形成表面化合物 (B) 化学吸附
(C) 液化 (D) 物理吸附
25. 下列性质中既不属于溶胶动力学性质又不属于电动性质的是:
(A) 沉降平衡 (B) 布朗运动;
(C) 沉降电势 (D) 电导
26. 某一级反应 $A \rightarrow B$, A 的浓度消耗 $\frac{1}{5}$ 时, 经历的时间为 4 秒, A 反应掉 $\frac{1}{2}$ 所需时间(s) 为:
(A) 12.42 (B) 6.21 (C) 4.14 (D) 3.11
27. 25°C 时电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 对应的电池标准电动势为 E_1 , 则反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应的电池的标准电动势 E_2 是:
(A) $E_2 = -2E_1$ (B) $E_2 = 2E_1$ (C) $E_2 = -E_1$ (D) $E_2 = E_1$
28. 涉及溶液表面超量的说法中正确的是:
(A) 溶液表面发生吸附后表面自由能增加
(B) 溶质的表面张力一定小于溶剂的表面张力
(C) 定温下, 表面张力不随浓度变化时, 浓度增大, 表面超量不变
(D) 饱和溶液的表面不会发生吸附现象
29. 某反应速率常数 $k = 2.31 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 反应起始浓度为 $1.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则其反应半衰期为:
(A) 43.29 s (B) 15 s (C) 30 s (D) 21.65 s
30. 由过量 $\text{KBr}(\text{l})$ 与 $\text{AgNO}_3(\text{l})$ 混合制得溶胶, 与该溶胶有关的下列表述中正确的是:
(A) 胶粒带正电 (B) 扩散层荷负电 (C) 负溶胶 (D) 反号离子是 NO_3^-

二、是非题 (每题 1 分, 共 10 分)

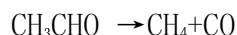
- 当系统向环境传热时 ($Q < 0$), 系统的熵一定减少。
- 理想气体等温自由膨胀时, 对环境没有做功, 所以 $-pdV = 0$, 此过程温度不变, $\Delta U = 0$, 代入热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 因而可得 $dS = 0$, 为

一恒熵过程。

- 在 298K 时 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的渗透压与 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的食盐水的渗透压相同。
- 在一个给定的体系中，物种数的值可以因分析问题角度的不同而不同，但独立组分数只有一个确定的值。
- 对于二元互溶气液系，通过精馏方法总可以得到两个纯组分。
- 加入电解质可以使胶体稳定，加入电解质也可以使胶体聚沉；二者是矛盾的。
- 晴朗的天空是蓝色，是白色太阳光被大气散射的结果。
- 按照光化当量定律，在整个光化学反应过程中，一个光子只能活化一个分子，因此只能使一个分子发生反应。
- 对弯曲液面（非平面）所产生的附加压力一定不等于零。
- 实际电解时，在阴极上首先发生还原作用的是按能斯特方程计算的还原电势最大者。

三、证明题（共 10 分）

乙醛的气相热分解反应为



有人认为此反应由下列几步构成：

- $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CHO}\cdot$
- $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$
- $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$
- $2 \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

试用稳态法证明此反应的速度公式为

$$d[\text{CH}_4]/dt = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

四、计算题（第 6、7 题各 5 分，其余每题 10 分，共 70 分）

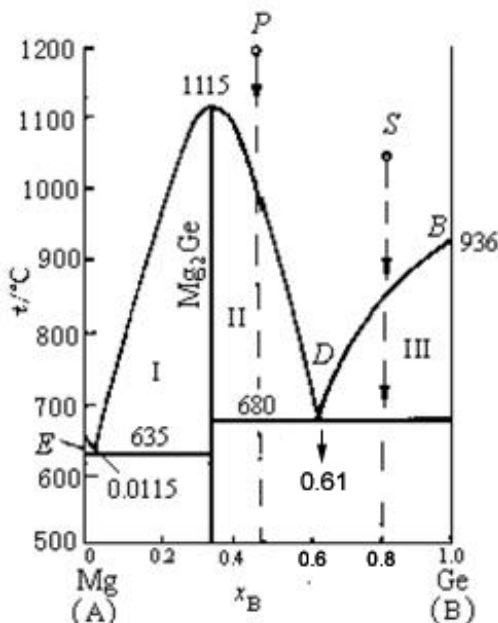
- 将 373K、 p^0 下的 1mol 水在 $p_{\text{外}} = 0.5p^0$ 下等温蒸发成压力为 $0.5p^0$ 的水汽，再慢慢加压使其变为 373K、 p^0 下的水汽，求全过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG 。已知水在 373K、 p^0 下的摩尔蒸发焓为 $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 某一化学反应若在等温等压下（298.15K, P^\ominus ）进行，放热 40.0KJ，若使该反应通过可逆电池来完成，则吸热 4.0KJ。
 - 计算该化学反应的 $\Delta_r S_m$
 - 当该反应自发进行时（即不做电动时），求环境的熵变及总熵变。
 - 计算体系可能做的最大功为若干？
- 已知 Mg-Ge 相图如下图：（图中 X_B 为质量分数）
 - 将图中 I, II, III 及 B 点和 D 点所代表的相区的相数、相态和条件自由度 f^* 列表；
 - Mg-Ge 形成的化合物为 _____ 化合物（填“稳定”或“不稳定”），其熔

点为_____;

(3) 低共融温度分别为_____ 和_____;

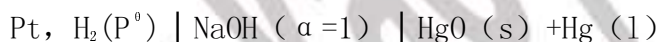
(4) 指出从P点开始降温至680°C以下时的相变化过程, 并画出该过程的步冷曲线;

(5) 从含Ge为0.80(质量分数)的100kg液态合金中最多能分离出_____kg纯Ge(s)?



4. 根据下列在 298K 和 p^θ 下的数据, 计算 $\text{HgO}(s)$ 在该温度时的分解压力。

(1) 下述电池的 $E^\theta = 0.9265\text{V}$



(2) $\text{H}_2(g) + 1/2 \text{O}_2(P^\theta) = \text{H}_2\text{O}(l)$; $\Delta_r H_m^\theta = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 已知 298K 下列物质的摩尔熵值

化合物	$\text{HgO}(s)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{Hg}(l)$	$\text{H}_2(g)$
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

5. 反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$ 的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{0.5}c_B^{1.5}$$

(1) $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 300 K 下反应 20 s 后,

$c_A = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 问继续反应 20 s 后 $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上, 恒温 400 K 下反应 20 s 后, $c_A = 0.003918 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求活化能。

6. $\text{Ar}(g)$ 的摩尔熵与温度的关系在 p^θ 下为:

$$S_m / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 36.36 + 20.79 \ln(T/\text{K}), \text{ 计算 } 1 \text{ mol } \text{Ar}(g) \text{ 在恒压下, 温}$$

度从 25°C 变为 50°C 时的 ΔG 。

7. 20°C 时, 把乙烷和丁烷的混合气体充入一个抽成真空的 200cm³ 的容器中, 当容器中气体的压力上升到 101325 Pa 时, 气体的质量为 0.3897g, 求该混合气体的平均摩尔质量及摩尔分数组成。
8. 有一 Al(OH)₃ 溶胶, 在加入 KCl 使其最终浓度为 $80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时恰能聚沉。加入 K₂C₂O₄ 浓度为 $0.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时恰能聚沉。
- (1) Al(OH)₃ 溶胶胶粒所带电荷是正还是负?
 - (2) 为使该溶胶聚沉, 大约需要 CaCl₂ 浓度为多少?
 - (3) 若 Al(OH)₃ 溶胶以 NaOH 作稳定剂, 写出胶团结构式并指明胶粒的电泳方向。