

## 浙江师范大学 2011 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 671 科目名称: 物理化学

适用专业: 070302 分析化学、070303 有机化学、070304 物理化学

提示:

1、请将所有答案写于答题纸上, 写在试题上的不给分;

2、请填写准考证号后 6 位: \_\_\_\_\_。

一、选择题 (共 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分)

1.  $x$  为状态函数, 下列表述中不正确的是:

- (A)  $dx$  为全微分
- (B) 当状态确定,  $x$  的值确定
- (C)  $\Delta x = \int dx$  的积分与路径无关, 只与始终态有关
- (D) 当系统状态变化,  $x$  值一定变化

2. 理想气体向真空膨胀, 当一部分气体进入真空容器后, 余下的气体继续膨胀所做的体积功:

- (A)  $W > 0$  (B)  $W = 0$  (C)  $W < 0$  (D) 不一定

3. 对于封闭系统来说, 当过程的始态与终态确定后, 下列各项中哪一个无确定值:

- (A)  $Q$  (B)  $Q + W$  (C)  $W$  (当  $Q = 0$  时) (D)  $Q$  (当  $W = 0$  时)

4. 下述说法中, 哪一种不正确:

- (A) 焓是系统能与环境进行交换的能量
- (B) 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量
- (C) 焓是系统状态函数
- (D) 焓只有在某些特定条件下, 才与系统吸放热相等

5. 对于热力学能是系统状态的单值函数概念, 错误理解是:

- (A) 系统处于一定的状态, 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) 对应于一个热力学能值, 可以有多个状态

6. 系统的下列各组物理量中都是状态函数的是:

- (A)  $T, p, V, Q$  (B)  $m, V_m, C_p, \Delta V$
- (C)  $T, p, V, n$  (D)  $T, p, U, W$

7. 在一个绝热刚瓶中, 发生一个放热的分子数增加的化学反应, 那么:

- (A)  $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$
- (B)  $Q = 0, W > 0, \Delta U > 0$
- (C)  $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$

(D) 以上均不对

8. 计算“反应热效应”时, 为了简化运算, 常假定反应热效应与温度无关, 其实质是:

- (A) 状态函数之值与历史无关  
(B) 物质的热容与状态无关  
(C) 物质的热容与温度无关  
(D) 反应前后系统的热容不变
9. 反应  $\text{C(金钢石)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$  的热效应为  $\Delta_r H_m$ , 问此  $\Delta_r H_m$  值为:  
(A)  $\text{CO}(\text{g})$  的生成热 (B)  $\text{C(金钢石)}$  的燃烧热  
(C) 碳的燃烧热 (D) 以上均不对
10. 对于某些纯物质, 下列说法中哪一个是错误的?  
(A) 熔化焓一定大于蒸发焓 (B) 升华焓一定大于蒸发焓  
(C) 熔化焓一定小于升华焓 (D) 温度升高蒸发焓降低
11. 非理想气体进行节流膨胀, 若  $\mu$  为焦耳-汤姆逊系数、 $\Delta S$  为过程的熵变, 下列答案中哪一个是正确的?  
(A)  $\mu > 0, \Delta S < 0$  (B)  $\mu < 0, \Delta S > 0$   
(C)  $\mu$  不一定,  $\Delta S > 0$  (D)  $\mu$  不一定,  $\Delta S < 0$
12. 微小晶体与同一物种的大块晶体相比较, 下列说法哪一个不正确:  
(A) 微小晶体的饱和蒸气压大 (B) 微小晶体的表面张力未变  
(C) 微小晶体的溶解度小 (D) 微小晶体的熔点较低
13. 在一个连串反应  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$  中, 如果需要的是中间产物 B, 则为获得其最高产率应当  
(A) 增大反应物 A 的浓度 (B) 增大反应速率  
(C) 控制适当的反应温度 (D) 控制适当的反应时间
14. 在溶胶的下列几种现象中, 不是基于其动力性质的为  
(A) 渗透 (B) 电泳 (C) 扩散 (D) 沉降平衡
15. 电池在恒温、恒压及可逆情况下放电, 则其与环境间的热交换为  
(A)  $\Delta_r H$  (B)  $T\Delta_r S$  (C) 一定为零 (D) 与  $\Delta_r H$  和  $T\Delta_r S$  均无关
16. 表述温度对反应速率影响的阿伦尼乌斯公式适用于  
(A) 一切复杂反应 (B) 一切气相中的复杂反应  
(C) 具有明确反应级数和速率系数的所有反应 (D) 以上均不对
17. 反应  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  具有简单的反应级数, 则  $\text{O}_3$  的速率系数  $k_1$  与  $\text{O}_2$  的速率系数  $k_2$  的关系为  
(A)  $2k_1 = 3k_2$  (B)  $k_1 = k_2$  (C)  $3k_1 = 2k_2$  (D)  $-\frac{1}{2}k_1 = \frac{1}{3}k_2$
18. 对于两个都是一级反应的平行反应, 下列各式不正确的是  
(A)  $k_{\text{总}} = k_1 + k_2$  (B)  $E_{\text{总}} = E_1 + E_2$   
(C)  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_C}$  (D)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

19. 已知  $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ | \text{Pt}$  的标准电极电势  $\varphi_{(\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}^+)}^0 = 1.250\text{V}$   $\text{Ti}^+ | \text{Ti}$  的标准电极电势  $\varphi_{(\text{Ti}^+|\text{Ti})}^0 = -0.336\text{V}$ , 则  $\text{Ti}^{3+} | \text{Ti}$  的标准电极电势  $\varphi_{(\text{Ti}^{3+}|\text{Ti})}^0$  为

- (A) 1.586V (B) 0.914V (C) 0.721V (D) 0.305V

20. 有两根半径相同的玻璃毛细管, 一根是直形的, 另一根一端是直的, 另一端呈弧形弯曲端口与直端同向。今将两毛细管的直端插入水中, 若在直形毛细管内水面上升高度为  $h$ , 使弯曲毛细管顶端离水面的距离为  $h/2$ , 端口离水面的距离尚有  $h/3$ , 试问水在此毛细管端的行为是

- (A) 水从毛细管端滴下 (B) 水面呈凸形弯月面  
(C) 水面呈凹形弯月面 (D) 水面呈水平面

二、判断题 (共 10 小题, 每小题 1 分, 共 10 分; 对的打“√”, 错的打“×”)

- 对于一定量的理想气体, 当温度一定时热力学能与焓的值一定, 其差值也一定。
- 因  $Q_P = \Delta H$ ,  $Q_V = \Delta U$ , 所以  $Q_P$  与  $Q_V$  都是状态函数。
- 1mol,  $80.1^\circ\text{C}$ 、101.325kPa 的液态苯向真空蒸发为  $80.1^\circ\text{C}$ 、101.325kPa 的气态苯。已知该过程的焓变为 30.87kJ, 所以此过程的  $Q = 30.87\text{kJ}$ 。
- 若一个过程是可逆过程, 则该过程中的每一步都是可逆的。
- 气体经绝热自由膨胀后, 因  $Q = 0$ ,  $W = 0$ , 所以  $\Delta U = 0$ , 气体温度不变
- 对于理想气体反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ , 在等温等容下通入 Ar 气。则平衡不移动。
- 已知两个反应的活化能分别为  $E_1$  和  $E_2$ , 并且  $E_1 > E_2$ , 则在同一温度下, 速率系数  $k_1$  一定小于  $k_2$ 。
- 光化学反应的量子效率可以小于、等于或大于 1。
- 在一定温度下稀释某一电解质溶液, 则其摩尔电导率  $\Lambda_m$  值增大, 而电导率  $\kappa$  值需视情况而定。
- 由于  $\text{H}_2$  超电势的存在, 电解池中有些比氢活泼的金属可先于  $\text{H}_2$  在阴极上析出。

三、简答题 (共 2 小题, 每小题 5 分, 共 10 分)

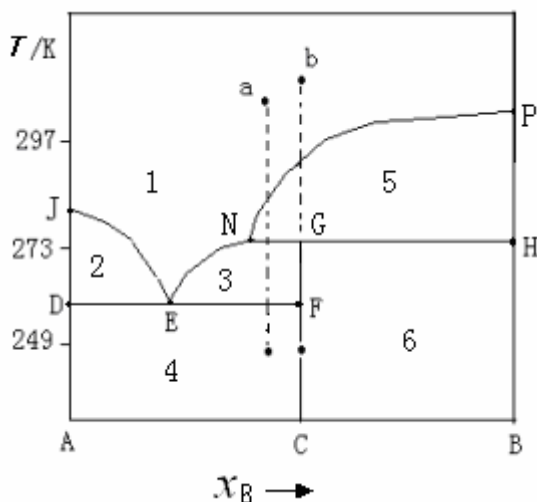
- 试说明水的冰点温度低于水的三相点温度的原因。
- 试说明为什么江河入海处容易形成三角洲? 为什么可以用  $\zeta$  电势的数值来衡量溶胶的稳定性?

四、计算题 (共 6 小题, 每小题 15 分, 共 90 分)

- 已知 373K、101.325kPa 下, 液态水变为水蒸气的气化热为  $40.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 1) 计算该条件下 1mol 液态水变为水蒸气过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ ;  
2) 若 1mol 液态水向真空蒸发成水蒸气, 结果又如何?
- 在一定压力下, A、B 二组分的相图如下, 请:

(1) 标出各区 (1-6) 的相态; 标出 DF、EN、CG 线上系统的自由度数。

(2) 画出从 a, b 两点开始降温到 249K 的步冷曲线示意图。

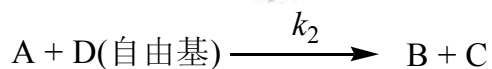


3. 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  是一个典型的复相反应系统。根据下表所给 298K 的热力学数据,

物质	$\Delta_f H_m^\theta$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\theta$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207	-1129
$\text{CaO}(\text{s})$	-635	-604
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	-394

通过计算解答下列问题: (1) 求 298K 时反应的  $\Delta_r G_m^\theta$ , 判断在此条件下反应能否正向进行? (2) 根据平衡常数与反应的  $\Delta_r H_m^\theta$  的关系, 判断升高温度是否有利于正向反应? (3) 若反应在 298K 时达到平衡, 计算  $\text{CO}_2$  的平衡分压 (假设  $\text{CO}_2$  是理想气体); (4) 设反应系统的  $\Delta C_p = 0$ , 估算反应的转折温度。

4. 某气相反应  $2\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$  的反应机理分如下两步进行:



证明反应速率可表示为 
$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

若速率系数  $k_1$  与温度  $T$  有如下关系： $\ln k_1 / \text{s}^{-1} = 8 - \frac{2406}{T / \text{K}}$ ，求此反应的活化能  $E_a$  和

298.2K 时 A 消耗的半衰期  $t_{1/2}$ 。

5. 298K, 电池  $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Ag}(\text{s})$  的电动势  $E=1.172\text{V}$ ，同温度下，反应  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -237.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 298K 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压。

6. 将  $\text{FeCl}_3$  水溶液加热水解可得到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶，试写出此溶胶的胶团结构式。

若在电泳仪中测定该溶胶的电动电势，通电后将会观察到什么现象？比较  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  四种盐，说明哪一种盐对聚沉上述胶体最有效？