

浙江师范大学 2012 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: 070301 无机化学、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, 写在试题纸上的不给分。

2、请填写准考证号后 6 位: _____。

3、本试卷可能用到的常数

气体常数 R 8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; 法拉第常数 F 96500 C

原子量 Cu 64, S 32, O 16

一、选择题 (共 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分)

1. 在标准压力下, 283ml CO_2 由 $10^\circ C$ 加热到 $100^\circ C$, 体积变为

A 566ml; B 373ml; C 300ml; D 1000ml。

2. P 和 V 分别代表体系的压力和体积, 则乘积 PV 是体系的

A 熵; B 焓; C 自由能; D 能量。

3. 热力学第三定律指出

A 任何完整晶体的熵等于零; B 在 0K 时任何晶体的熵等于零;

C 在 0K 时任何完整晶体的熵等于零; D 在 0K 时任何物质的熵等于零。

4. 对放热反应, 升高温度则

A 平衡常数减小; B 平衡常数增大;

C 平衡常数不变; D 平衡常数可能减小也可能增大。

5. 固体溶于水时, 其溶解热与下列哪两种能量的相对值有关

A 电离能和晶格能; B 电离能和水合能;

C 晶格能和振动能; D 晶格能和水合能。

6. 非理想二组份液态混合物在蒸馏过程中常得到恒沸混合物, 恒沸混合物是指在一定压力条件下, 混合物的

A 沸点有恒定值但组成可变; B 组成有恒定值但沸点可变;

C 组成和沸点均有恒定值; D 沸点和组成均可变。

7. 吉布斯相律将一个热力学系统的自由度(f)、相数(Φ)、组份数(C)及影响系统平衡状态的外界条件数(n)之间联系为

A $f + \Phi = C + n$; B $f - \Phi = C - n$;

C $f + n = \Phi + C$; D $f + C = \Phi + n$ 。

8. 若一个反应为零级反应，反应物消耗的速率
- A 随反应物初始浓度的增加而线性增加; B 随反应物初始浓度的增加而线性减小;
C 与反应物初始浓度无关; D 与反应物初始浓度的平方呈线性增加。
9. 非平衡态热力学认为，处于远离平衡的敞开系统，有可能建立一种有序结构即耗散结构。提出耗散结构这一概念的是
- A 普里高津; B 劳伦斯; C 波义尔; D 麦克斯威尔。
10. 气体反应的碰撞理论认为，气体分子之间的碰撞频率
- A 与温度无关; B 与温度成正比;
C 与温度的平方根成正比; D 与温度的平方成正比。
11. 区域熔炼技术主要用于下列哪种过程
- A 合成; B 提纯; C 退火; D 氧化。
12. 在过量 KI 溶液中制备的 AgI 溶胶，下列电解质中哪种有最强的聚沉能力
- A NaCl; B MgCl₂; C FeCl₃; D K₄[Fe(CN)₆]。
13. 水的三相点是指
- A 某一温度，超过此温度，液相就不能存在;
B 某一压力，超过此压力，液相就不能存在;
C 某一温度，压力为 101.325Pa 时，固液气三相共存;
D 冰、水和水蒸汽三相平衡共存时的温度和压力。
14. 基元反应中“化学反应速率与反应物的有效质量（浓度）成正比”这一规律是由谁最早在 1867 年提出的
- A 法拉第和戴维; B 阿伦尼乌斯和范特霍夫;
C 古德贝克和瓦格; D 吉布斯和奥斯特瓦尔德。
15. 一稀 KCl 溶液的摩尔电导率为 136 S·m²·mol⁻¹，已知在此的条件下 Cl⁻迁移数是 0.505。则此溶液中 K⁺的摩尔电导率为
- A 0.495 S·m²·mol⁻¹; B 68.68 S·m²·mol⁻¹;
C 67.32 S·m²·mol⁻¹; D 0.505 S·m²·mol⁻¹。
16. CuSO₄ 溶液中以 0.10A 的电流通电 10 min 后，设电流效率为 100%，则在阴极上沉积的 Cu 的质量为
- A 19.9mg; B 29.9mg; C 39.9mg; D 9.9mg。

17. Einstein 是光化学中采用的一个单位,指

- A 1mol 电子的能量; B 1mol 分子的能量;
C 1mol 光子的能量; D 1mol 原子的能量。

18. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数为 1.8×10^{-5} , 则 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中 OH^- 的浓度是

- A $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; B 1.34×10^{-3} ; C 4.2×10^{-4} ; D 1.8×10^{-6} 。

19. 林德曼单分子反应理论, 当气相反应的体系压力 (或浓度) 降低时, 反应级数会出现

- A 由一级变为零级; B 由一级变为二级;
C 由零级变为一级; D 由二级变为一级。

20. 某单组份体系的 $V_m(\text{l}) > V_m(\text{s})$, 则压力降低后其熔点将

- A 不变; B 升高; C 降低; D 不确定。

二、简答题 (共 4 小题, 每小题 5 分, 共 20 分)

1. 什么是离子氛? 它如何影响离子电导?
2. 简述催化剂对化学反应的影响。
3. 纳米材料可用于制备哪些功能性材料 (至少三种)?
4. 简述化学反应动力学中过渡态理论的要点

三、(共一题, 共 10 分)

证明
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

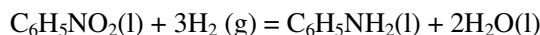
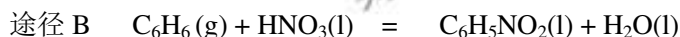
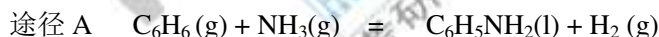
四、(共一题, 共 10 分)

已知 $\Delta_f G_m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{l}) = 149.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f G_m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{l}) = 146.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f G_m(\text{HNO}_3, \text{l}) = -79.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f G_m(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 124.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f G_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f G_m(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

根据上面的数据, 判断在 25°C 恒温恒压条件下, 下列两种从苯制备苯胺的途径在热力学上是否可行?



五、(共一题, 共 8 分) 将 0.450 g B 物质溶于 30 g 水中, 溶液的冰点降低了 0.150°C 。计算物质 B 的摩尔质量。水的 k_f 为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

六、(共一题, 共 12 分) 简述兰缪尔 (Langmuir) 单分子层吸附理论的基本假设。若 A

和 B 两种气体能在同一表面上混合吸附，且 A 和 B 的吸附均属兰缪尔吸附，根据兰缪尔吸附的基本假设，推导出下式：

$$b_A p_A = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B}$$

式中， p_A 是吸附平衡时 A 的分压； θ_A 和 θ_B 分别是吸附平衡时 A 和 B 的表面覆盖度；

b_A 是 A 的吸附平衡常数。

七、(共一题，共 13 分) 25 °C 时，以 pH= 4.76 的 H_2SO_4 溶液为电解液，阳极为通过盐桥联接的标准氢电极，阴极为铅电极，组成一个电解池。

(1) 计算此条件下析氢反应的平衡电位；

(2) 当阴极电流密度为 $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时铅电极的电势为 -1.8416V 。当阴极电流密度为 $0.01\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时铅电极的电势为 -1.6216V ，设铅电极上析氢反应满足塔菲尔方程的形式，且式中的 a、b 为常数，试求出铅电极上析氢过电位的塔菲尔方程的表达式。

八、(共一题，共 15 分)

在 $p = p^\circ$ 条件下，实验测得苯 (A) — 乙醇 (B) 体系的沸点 — 组成的数据如下：

沸点 T/K	352.8	348.2	342.5	341.2	340.8	341.0	341.4	342.0	343.3	344.8	347.4	351.1
液相 (x_B)	0	0.040	0.159	0.298	0.421	0.537	0.629	0.718	0.798	0.872	0.939	1.00
气相 (y_B)	0	0.151	0.353	0.405	0.436	0.466	0.505	0.549	0.606	0.683	0.787	1.00

(1) 按照表列数据，示意绘制出苯 (A) — 乙醇(B)体系的 T-x 图；

(2) 说明图中点，线，区的意义和和各区的自由度。

九、(共一题，共 10 分) 某反应在温度为 625.0K 时，测得有催化剂存在时反应的活化能降低了 41.840kJ/mol ，假设该反应过程中，加入催化剂不改变阿伦尼乌斯公式的指前因子，则有催化剂时的反应速率常数应该为无催化剂时的多少倍？

十、(共一题，共 12 分) 水的表面张力可表示为

$$\gamma = (75.64 - 0.00495T) \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}。$$

计算在标准压力和 283K 条件下，可逆地使一定量水的表面积增加 10^4m^2 (设总体积不变) 时，体系的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG 。