

# 温州大學

## 2007 年研究生入学考试试题

考试科目：物理化学（A）

报考学科、专业：物理化学、有机化学

请注意：(1) 全部答案必须写在答题纸上，否则不给分。

(2) 请携带计算器、直尺。

### 一、单项选择题（每小题 2 分，共 40 分）

1. 当理想气体分别经绝热过程 (1) 和等压过程 (2)，其温度由 298K 升高到 348K 时，两个过程的焓变  $\Delta H$  应是 ( )  
(A)  $\Delta H_1 > \Delta H_2$  (B)  $\Delta H_1 < \Delta H_2$   
(C)  $\Delta H_1 = \Delta H_2$  (D) 无法比较
2. 反应  $3A+B=2C$ ，当反应物 A 从 6 mol 变到 3 mol 时，则反应进度的改变值  $\Delta \xi$  为 ( )  
(A) 1 mol (B) 3 mol  
(C) 2 mol (D) 0.5 mol
3. 当产物的化学势之和等于反应物的化学势之和时一定是 ( )  
(A)  $\Delta_r G_p(\xi) < 0$  (B)  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} < 0$   
(C)  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} > 0$  (D)  $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$
4. 某反应  $A(s) = Y(g) + Z(g)$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度的关系为  $\Delta_r G_m^\ominus = (-45000 + 110T / K) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在标准压力 100kPa 下，要防止该反应发生，温度必须 ( )  
(A) 高于 136℃ (B) 低于 184℃  
(C) 高于 184℃ (D) 低于 136℃  
(E) 在 136℃ 和 184℃ 之间

5. 在 20℃ 时当气相反应  $A+B=2L+M$  达到平衡时应 ( )

- (A)  $K^\ominus = 1$  (B)  $K^\ominus > K_p$   
(C)  $K^\ominus < K_p$  (D)  $K^\ominus = K_p$

6.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  在密闭容器中受热分解达到平衡状态, 则其独立组分数  $C$  和自由度  $f$  分别为 ( )

- (A)  $C=3, f=3$  (B)  $C=2, f=2$   
(C)  $C=2, f=1$  (D)  $C=1, f=0$

7. 在  $T$ 、 $p$  及组成一定的实际溶液中, 溶质的化学势可表示为  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$ , 当采用不同的标准态 (如  $x_B=1$ 、 $b_B=b^\ominus$ 、 $c_B=c^\ominus \dots$ ) 时, 上式中的  $\mu_B$ 、 $\mu_B^\ominus$  和  $a_B$  的值如何变化 ( )

- (A)  $\mu_B$  不变,  $\mu_B^\ominus$  变,  $a_B$  变 (B)  $\mu_B$  变,  $\mu_B^\ominus$  变,  $a_B$  不变  
(C)  $\mu_B$ 、 $\mu_B^\ominus$  和  $a_B$  都不变 (D)  $\mu_B$  变,  $\mu_B^\ominus$  不变,  $a_B$  变

8. 在一定压力下, 在 A、B 二组分溶液的温度-组成图中的最高 (或最低) 恒沸点处, 气、液两相组成的关系为 (气相组成以  $y_B$  表示, 液相组成以  $x_B$  表示) ( )

- (A)  $y_B > x_B$  (B)  $y_B < x_B$   
(C)  $y_B = x_B$  (D)  $y_B \gg x_B$

9. 已知水的下列各种状态

- (1)  $\text{H}_2\text{O} (l, 273.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$  (2)  $\text{H}_2\text{O} (l, 273.15 \text{ K}, 202.650 \text{ kPa})$   
(3)  $\text{H}_2\text{O} (g, 373.15 \text{ K}, 202.650 \text{ kPa})$  (4)  $\text{H}_2\text{O} (g, 373.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$   
(5)  $\text{H}_2\text{O} (s, 273.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$  (6)  $\text{H}_2\text{O} (l, 373.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$

则下列化学势关系式中正确的是 ( )

- (A)  $\mu_1 = \mu_2$  (B)  $\mu_1 = \mu_5$

(C)  $\mu_2 = \mu_3$

(D)  $\mu_3 = \mu_6$

10. 荷叶上的水珠呈球形, 则其气 (g)、液 (l)、固 (s) 各相界面张力的关系为 ( )

(A)  $\gamma_{s-l} + \gamma_{g-l} < \gamma_{g-s}$

(B)  $\gamma_{s-l} - \gamma_{g-s} > \gamma_{g-l}$

(C)  $\gamma_{s-l} + \gamma_{g-l} > \gamma_{g-s}$

(D)  $\gamma_{s-l} + \gamma_{g-l} = \gamma_{g-s}$

11. 某药物的分解反应为一级反应, 25℃下反应的半衰期为 488 天, 若药物分解 40%就认为失效, 则 25℃下该药物的有效保存期约为 ( )

(A) 485 天

(B) 360 天

(C) 240 天

(D) 108 天

12. 气相反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k} 2\text{NO}_2$ , 其速率方程为  $r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ , 则判断该反应属于 ( )

(A) 一级反应

(B) 二级反应

(C) 三级反应

(D) 双分子基元反应

13. 某反应表观速率常数  $k$  与基元步骤速率常数间的关系为  $k = k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}}$ , 则总反应表观活化能与各基元步骤活化能的关系为 ( )

(A)  $E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1})$

(B)  $E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 + E_{-1})$

(C)  $E = E_2 + E_1 - E_{-1}$

(D)  $E = E_2(E_1 / E_{-1})^{\frac{1}{2}}$

14. 某反应在等温等压下进行, 当加入催化剂后反应速率显著加快, 并很快达到平衡, 则该反应 ( )

(A) 平衡常数增大

(B) 正反应速率增大的倍数大于逆反应速率增大的倍数

(C) 活化能增大

(D) 活化能降低

15. 298 K 时, 已知  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  三种电解质水溶液的无限稀释摩尔电导率分别为

$\Lambda_m^\infty(\text{NaNO}_3) = a$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{AgNO}_3) = b$  和  $\Lambda_m^\infty(\text{Na}_2\text{SO}_4) = c$  (单位:  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 则 298 K 时无

限稀释的  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  溶液的极限摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$  为 ( )

(A)  $b + c - a$

(B)  $2b - a + c$

(C)  $b - a + c/2$

(D)  $2b - 2a + c$

16. 已知 298 K 时, 电极反应  $\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$  的电极电势  $\varphi^\ominus = 0.682\text{V}$ , 电极反应  $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

的电极电势  $\varphi^\ominus = 0.150\text{V}$ , 则  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$  的  $\varphi^\ominus$  是 ( )

(A)  $(2 \times 0.682 - 0.150)\text{V}$

(B)  $(2 \times 0.682 + 0.075)\text{V}$

(C)  $(0.682 + 2 \times 0.150)\text{V}$

(D)  $(0.682 - 0.150)\text{V}$

17. 原电池在等温等压可逆的条件下放电时, 其在过程中与环境交换的热量为 ( )

(A) 零

(B)  $\Delta H$

(C)  $T\Delta S$

(D)  $\Delta G$

18. 一根水平放置的玻璃毛细管中间有一段水柱 (假定完全润湿), 若在毛细管的左端加热, 则液柱将

向什么方向移动 ( )

(A) 向左移动

(B) 向右移动

(C) 不会移动

(D) 无法判断

19. 今有一球形肥皂泡, 半径为  $r$ , 肥皂水溶液的表面张力为  $\gamma$ , 泡外大气压力为  $p^\ominus$ , 则肥皂泡内气

体压力为 ( )

(A)  $p^\ominus + 2\gamma/r$

(B)  $p^\ominus - 2\gamma/r$

(C)  $p^\ominus + 4\gamma/r$

(D)  $p^\ominus - 4\gamma/r$

20. Tyndall 现象是胶体粒子对光的 ( )

(A) 折射作用

(B) 透射作用

(C) 散射作用

(D) 反射作用

## 二、填空题（每空 2 分，共 20 分）

1. 1mol 单原子理想气体经绝热不可逆过程, 从 320K 和 500kPa 的始态变化为 273K 和 100kPa 的终态, 过程的功  $W=$  \_\_\_\_\_ J, 熵变  $\Delta S=$  \_\_\_\_\_ J · K<sup>-1</sup>。

2. 人体血浆可视为稀溶液, 其密度为  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 凝固点为  $-0.56^\circ\text{C}$ , 则  $37^\circ\text{C}$  时人体血浆的渗透压  $\Pi=$  \_\_\_\_\_ kPa。(已知水的  $K_f=1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

3.  $100^\circ\text{C}$  时 NaCl 水溶液 ( $x_{\text{NaCl}}=0.035$ ) 上方蒸气压  $p=94.3\text{kPa}$ , 以纯水为标准态, 则溶液中水的活度  $a_{\text{水}}=$  \_\_\_\_\_。

4. 液体 A 和 B 可以完全互溶, 其恒压下的沸点-组成曲线在  $x_B=0.4$  处出现一极小值。若将  $x_{B,0}=0.6$  的混合物 (A+B) 进行蒸馏, 则达平衡后, 气相组成  $y_B$ 、液相组成  $x_B$  和  $x_{B,0}$  从大到小的顺序为 \_\_\_\_\_, 气相蒸馏最后可得 \_\_\_\_\_。

5.  $25^\circ\text{C}$  反应  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$  的分解压为 16.34Pa, 则  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的标准生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  为 \_\_\_\_\_ kJ · mol<sup>-1</sup>。

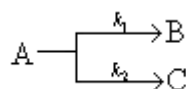
6. 用同一电导池测定  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的某盐 MA 溶液的电阻分别为  $25\Omega$  和  $2.5\Omega$ , 则两溶液的摩尔电导率之比为 \_\_\_\_\_。

7. 用电冶金法制备金属 Zn, 已知  $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\ominus = -0.763\text{V}$ ,  $\text{H}_2$  在 Zn 上析出的超电势为  $\eta_{\text{H}_2/\text{Zn}} = 0.72\text{V}$ , 为使溶液中残留  $\text{Zn}^{2+}$  浓度小于  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  后  $\text{H}_2$  才析出, 溶液的 pH 应控制为不小于 \_\_\_\_\_。

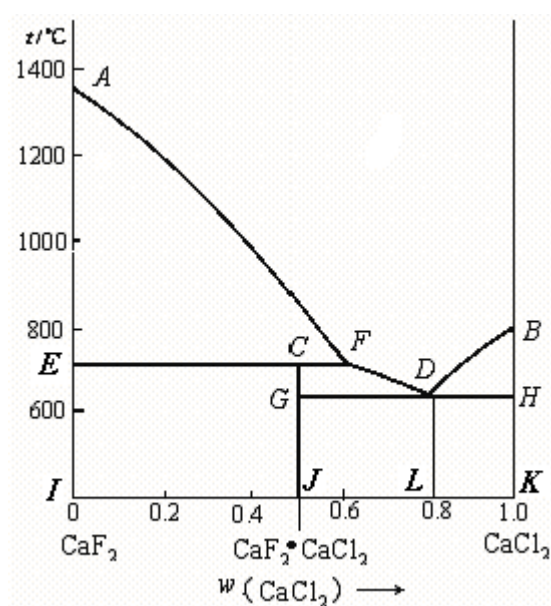
8. 设  $\text{CHCl}_3$  在活性炭上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 实验测得  $273\text{K}$  时活性炭上  $\text{CHCl}_3$  的饱和吸附量为  $93.8 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , 分压为  $13.4\text{kPa}$  时的平衡吸附量为  $82.5 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , 则吸附系数  $a=$  \_\_\_\_\_ kPa<sup>-1</sup>。

### 三、简述题（共 30 分）

1. （本题 8 分）对于如下平行反应，若活化能  $E_2 > E_1$ ，指前因子  $A_2 > A_1$ ，试在同一坐标图中画出各步反应的  $\ln k \sim \frac{1}{T}$  图，并讨论主产物随温度的变化规律。



2. （本题 10 分）Langmuir 气固吸附理论的基本假设是什么？如何判断双原子分子在吸附时是否发生了离解？并说明依据。
3. （本题 12 分）已知  $p^\ominus$  下  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$  系统相图如下，试回答
- (1) 图中 C 点所对应的温度代表什么？该点自由度是多少？
  - (2) 说明各相区的相平衡情况；
  - (3) 欲从  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$  系统中得到化合物  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  的纯粹结晶，试问应采取什么措施和步骤？



### 四、计算题（共 60 分）

1. （本题 16 分）1 mol 理想气体 ( $C_{p,m} = 5R/2$ ) 从 0.2 MPa,  $5 \text{ dm}^3$  等温 ( $T_1$ ) 可逆压缩到  $1 \text{ dm}^3$ ；

再等压可逆膨胀到原来的体积（即  $5\text{ dm}^3$ ），同时温度从  $T_1$  变为  $T_2$ ，最后在等容下可逆冷却，使系统回到始态的温度  $T_1$  和压力  $p_1$ 。试

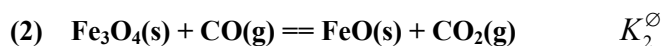
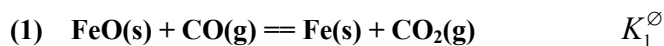
- (1) 在  $p-V$  坐标系统中绘出上述过程的示意图；
- (2) 计算  $T_1$  和  $T_2$ ；
- (3) 计算每一步的  $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$  和热机效率  $\eta_R$ 。

2.（本题 14 分）已知可逆电池： $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ ， $25^\circ\text{C}$  时的电池电动势

$$E = 1.172\text{ V}, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -5.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}。试$$

- (1) 写出电极反应和电池反应；
- (2) 恒温恒压下电池可逆放电  $2F$ ，求电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$  和  $\Delta_r H_m$ ，以及可逆电池过程的热效应  $Q_R$  及电功  $W_{\text{电}}$ ；
- (3) 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的分解压。

3.（本题 10 分）已知下列两反应的  $K^\ominus$  值如下：



$T/\text{K}$	$K_1^\ominus$	$K_2^\ominus$
873	0.871	1.15
973	0.678	1.77

而且，两反应的  $\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(\text{B}) = 0$ 。试求：

- (1) 在什么温度下  $\text{Fe}(\text{s})$ ， $\text{FeO}(\text{s})$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ， $\text{CO}(\text{g})$  及  $\text{CO}_2(\text{g})$  五种物质全部存在于平衡系统中；

(2) 此温度下  $p(\text{CO}_2) : p(\text{CO}) = ?$

4. (本题 10 分) 在  $25^\circ\text{C}$  时测定了  $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的电导率  $\kappa_1 = 2.6 \times 10^{-2} \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 该

溶液饱和了  $\text{CaSO}_4$  后测得其电导率  $\kappa_2 = 7.0 \times 10^{-2} \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。已知  $\lambda_m^\infty(\text{Na}^+) = 5.0 \times 10^{-3} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

$\lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 6.0 \times 10^{-3} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 以上溶液均可视为无限稀释, 试求:

(1)  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Lambda_m^\infty(\text{NaSO}_4)$ ,  $\lambda_m^\infty(\text{SO}_4^{2-})$  和  $\Lambda_m^\infty(\text{CaSO}_4)$ ;

(2) 难溶盐  $\text{CaSO}_4$  的活度积常数  $K_{\text{sp}}^\ominus$ , 说明标准态浓度  $c^\ominus$  的取值。

5. (本题 10 分) 恒容气相反应  $2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{k} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ , 在  $967\text{K}$  时由纯反应物开始, 测得如下数据:

$p_0/\text{kPa}$	39.21	78.32
$t_{\frac{1}{2}}/\text{s}$	1510	760

(1) 确立速率方程  $r = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_p p_{\text{N}_2\text{O}}^\alpha$  中的反应级数  $\alpha$  和速率常数  $k_p$ ;

(2) 求当  $t = t_{\frac{1}{2}}$  时反应混合物的组成 (用物质的量分数表示)。