

上海大学 200 1 年攻读硕士学位研究生

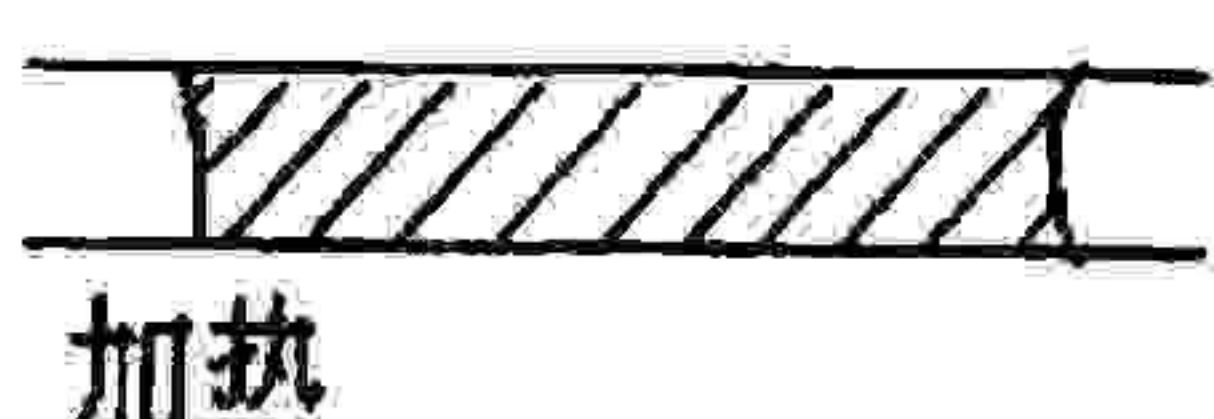
入学考试试题

材料物理与化学、材料学
招生专业：微电子学与固体电子学

考试科目：物理化学 二

一、填空选择：（每小题 2 分，共 40 分）

- 一玻璃瓶中装有 0.1 摩尔的理想气体，把它放入一较大的真空容器内，打开瓶盖，气体充满整个容器，该过程的 ΔU _____ 0； ΔH _____ 0；（填 >、<、或 =）
- 当热从环境传向体系时，体系的内能：_____。
a. 升高 b. 降低 c. 不变 d. 无一定规律
- 实际气体的节流膨胀过程中，哪一组的描述是正确的？_____。
a. $Q=0$ ； $\Delta H=0$ ； $\Delta P<0$ b. $Q=0$ ； $\Delta H=0$ ； $\Delta P>0$
c. $Q>0$ ； $\Delta H=0$ ； $\Delta P<0$ d. $Q<0$ ； $\Delta H=0$ ； $\Delta P<0$
- 已知反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ 的 ΔH ，下列说法中，何者不正确？
a. ΔH 为 $H_2O(g)$ 的生成热 b. ΔH 为 $H_2(g)$ 的燃烧热
c. ΔH 是负值 d. ΔH 与反应的 ΔU 数值不等
- 公式 $dG = -SdT + VdP$ 的适用条件是：_____。
- 理想气体与温度为 T K 的大热源相接触作等温膨胀，吸热 Q J，而所作的功是变到相同终态的最大功的 20%，则体系的熵变为_____。
a. $\Delta S = \frac{5Q}{T}$ b. $\Delta S = \frac{Q}{T}$ c. $\Delta S = \frac{Q}{5T}$ d. $\Delta S = -\frac{Q}{T}$
- 下列各式哪个表示了化学势？_____。
a. $(\frac{\partial U}{\partial n_i})_{S,P,n_j}$ b. $(\frac{\partial F}{\partial n_i})_{T,V,n_j}$ c. $(\frac{\partial H}{\partial n_i})_{S,V,n_j}$ d. $(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,V,n_j}$
- 理想溶液的通性是：（可从 >、<、= 中选择）
 $\Delta V_{\text{混}}$ _____ 0； $\Delta H_{\text{混}}$ _____ 0； $\Delta S_{\text{混}}$ _____ 0； $\Delta G_{\text{混}}$ _____ 0
- 浓度为 m 的 H_2SO_4 水溶液，其离子平均活度 a_{\pm} 与平均活度系数 γ_{\pm} 和 m 的关系为：
a. $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$ b. $a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} m$ c. $a_{\pm} = \sqrt[3]{27} \gamma_{\pm} m$ d. $a_{\pm} = 4\gamma_{\pm}^3$

10. 如图, 在毛细管里装入润湿性液体, 当毛细管左端加热时, 则管内的润湿性液体将: _____.
- a. 向左移动 b. 向右移动
c. 不发生移动 d. 因失去平衡而左右来回移动
- 
11. 讨论固体对气体的等温吸附的 Langmuir 理论, 其最重要的基本假设为: _____.
- a. 气体是处在低气压 b. 固体表面的不均匀性
c. 吸附是单分子层的 d. 吸附是多分子层的
12. 有一个含有 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的水溶液, 则该体系的独立组分数为 _____, 该体系在定压下最多能有 _____ 相平衡共存, 最大自由度为 _____.
13. 理想气体平衡态时的微观状态数为 _____, 晶体中最可几分布的微观状态数为 _____.
14. 在相同的温度和压力下, 忽略 N_2 和 CO 的振动差别, N_2 和 CO 的摩尔熵, 何者更大 _____?
15. 加入惰性气体能使下列哪一个反应的平衡转化率增大? _____.
- a. $C_6H_5C_2H_5(g) = C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$
b. $CO(g) + H_2O(g) = H_2(g) + CO_2(g)$
c. $\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) = NH_3(g)$
d. $CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) = H_2O(l) + C_2H_5COOCH_3(l)$
16. $PCl_5(g)$ 分解反应, 在 473K 平衡时有 48.5% 分解, 在 573K 平衡时有 97% 分解, 此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ _____ 0. (填 >、< 或 =)
17. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下哪种变化:
- a. $\varphi_{阳}$ 变大, $\varphi_{阴}$ 变小; b. $\varphi_{阳}$ 变小, $\varphi_{阴}$ 变大;
c. 两者都变大; d. 两者都变小;
18. 用铜电极电解 $CuCl_2$ 的水溶液, 若不考虑超电势, 在阳极上将会发生什么反应? _____.
- 已知 $\varphi^\ominus(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$; $\varphi^\ominus(O_2/H_2O) = 1.23V$; $\varphi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36V$
- a. 析出氧气 b. 析出氯气 c. 析出铜 d. 铜电极溶解
19. 反应 $A \xrightarrow[3]{1} B \xrightarrow{2} D(\text{产物})$ 若已知 $E_1 > E_3$, 为有利于产物 D 的生成, 原则上选择: _____.
- a. 升高温度 b. 降低温度 c. 维持温度 d. 及时移走副产物 G

101

第 3 页 (共 5 页)

20. 反应 $A \longrightarrow B + C$ 为一级反应, 在 25°C 时, 20 分钟内有 35% 的 A 分解; 在 35°C 时, 20 分钟内有 60% 的 A 分解。则该反应在 25°C 时的速率常数 $k =$ _____, 在 35°C 时的半衰期 $t_{1/2} =$ _____, 该反应的活化能 $E =$ _____。

二. (15 分) 一摩尔单原子理想气体 ($C_V = 1.5R$), 始态为 $2 \times 101.325 \text{ kPa}$ 、 11.2 dm^3 , 经 $PT = \text{常数}$ 的可逆过程 (即过程 $PT = \text{常数}$) 压缩到终态为 $4 \times 101.325 \text{ kPa}$ 。试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG (已知始态时该气体的摩尔熵为 $S_1 = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

三. (8 分) 利用 Boltzmann 分布定律, 推导独立子体系的能量公式为:

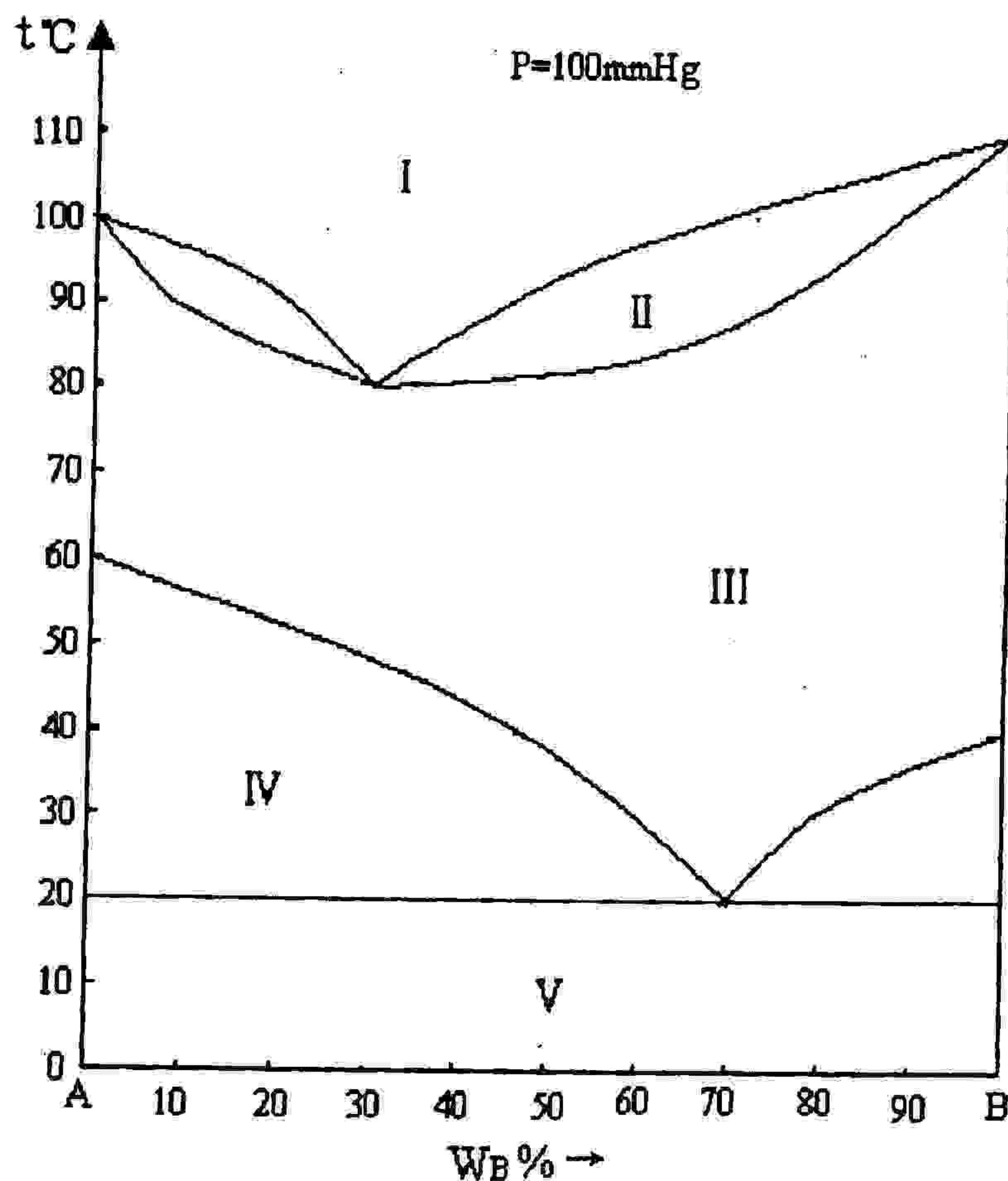
$$U = \sum n_i \varepsilon_i = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

命题纸使用说明: 字迹必须端正, 以黑色碳素墨水书写在框线内, 文字与图均不得剪贴,

第 4 页 (共 5 页)

四. (15 分) 试由相图回答下列问题:

1. 最低恒沸点() $^{\circ}\text{C}$
2. 最低共熔点() $^{\circ}\text{C}$
3. 纯 A 的熔点() $^{\circ}\text{C}$
4. 纯 B 的沸点() $^{\circ}\text{C}$
5. 恒沸混合物的组成为()
6. 标出图中 I、II、III、IV、V 各区的相。
7. 若将 30 克恒沸混合物温度降低, 先析出的固体是什么? 最多可以得到多少克?
8. 由图设计出一个将恒沸混合物分为纯 A、纯 B 的分离方案。



得剪贴, 以保证“扫描”质量。

101

五. (12 分) 已知 298K 时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(1\text{atm}) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{HgO}, \text{Hg}$ 的电动势 $E=0.9265\text{V}$, 水的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.81\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并查表得 298K 时, 下列各物质的摩尔熵值为: ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

HgO	O ₂	H ₂ O(l)	Hg	H ₂
73.22	205.10	70.08	77.40	130.67

1. 写出该电池的电极反应和电池反应;
2. 计算 298K 时, $\text{HgO}(\text{s})$ 的分解压。
3. 计算 25°C 时, 分解反应 $\text{HgO}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的反应热;
4. 假定反应热与温度无关, HgO 在空气中能够稳定存在的最高温度是多少?
(已知空气中氧气的分压力为 0.21 大气压)

六. (10 分) 设有一氧化还原反应:



其中反应 (2) 为决速步骤。

1. 写出该反应机理所对应的总反应方程式。
2. 设反应 (1) 很快达到平衡, 推导出与该反应历程相应的速度方程。
3. 若反应 (1) 的 $\Delta H_1 = -20.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 总反应的表现活化能为 $50.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求反应 (2) 的活化能。
4. V^{5+} 是微量的中间产物, 用稳态近似法推出 $[\text{V}^{5+}]$ 的表达式。