

上海师范大学 2004 年硕士研究生入学考试试题

专业名称 物理化学、有机化学、工业催化考试科目 物理化学 代码: 340

(注意: 答案必须写在统一印制的答题纸上, 否则不给分)

一、选择题 (每题 2 分, 共 44 分)。

1. 若要通过节流膨胀达到致冷的目的, 则节流操作应控制的必要条件是 ()。
A. $\mu_{J-T} < 0$ B. $\mu_{J-T} > 0$ C. $\mu_{J-T} = 0$ D. μ_{J-T} 为任意值。
2. 在温度 T 时, 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\oplus(T)$ 与 $\Delta_r U_m^\oplus(T)$ 的关系为 ()。
A. $\Delta_r H_m^\oplus(T) > \Delta_r U_m^\oplus(T)$ B. $\Delta_r H_m^\oplus(T) < \Delta_r U_m^\oplus(T)$
C. $\Delta_r H_m^\oplus(T) = \Delta_r U_m^\oplus(T)$ D. 无法确定。
3. 已知某化学反应在 300K 时, $\Delta_r H_m^\oplus(300\text{K}) > 0$, 反应的 $\Delta C_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) > 0$, 则在高于 300K 的某一温度 T 时, $\Delta_r H_m^\oplus(T)$ 为 ()。
A. $\Delta_r H_m^\oplus(T) < 0$ B. $\Delta_r H_m^\oplus(T) = 0$
C. $\Delta_r H_m^\oplus(T) > 0$ D. $\Delta_r H_m^\oplus(T)$ 无法估计。
4. 在封闭系统中 $W=0$ 时的等温等压化学反应, 可用来计算系统熵变的是式: ()。
A. $\Delta S = \frac{Q}{T}$ B. $\Delta S = \frac{\Delta_r H}{T}$
C. $\Delta S = \frac{\Delta_r H - \Delta_r G}{T}$ D. $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
5. 一定量的理想气体经过一等温不可逆压缩过程, 则有 ()。
A. $\Delta G > \Delta A$ B. $\Delta G = \Delta A$ C. $\Delta G < \Delta A$ D. 无法确定。
6. 已知定温反应
反应 (I): $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$
反应 (II): $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

若提高系统总压力, 则平衡移动方向为 ()。

- A. (I) 向左, (II) 向右; B. (I) 向右, (II) 向左;
C. (I) 和 (II) 都向右; D. (I) 和 (II) 都向左。

7. 已知反应 $\text{CuO(s)} \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将随温度的升高而 ()。

- A 增大; B 减小; C 不变; D 不能确定。

8. 反应: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{Y}$, 若其速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$ 或 $-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A c_B$, 则 k_A, k_B 的关系是 ()。

- A. $k_A = k_B$ B. $k_A = 2k_B$ C. $2k_A = k_B$ D. 不能确定。

9. 对于反应 $\text{A} \rightarrow \text{Y}$, 如果反应物 A 的浓度减少一半, A 的半衰期也缩短一半, 则该反应的级数为 ()。

- A. 零级; B. 一级; C. 二级; D. 三级。

10. 元反应: $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ 的反应分子数是 ()。

- A. 单分子反应; B. 双分子反应; C. 四分子反应; D. 不能确定。

11. 某反应速率系数与各元反应速率系数的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$, 则该反应的表观活化能 E_a 与各元反应活化能的关系是 ()。

- A. $E_a = E_2 + 1/2 E_1 - E_4$; B. $E_a = E_2 + 1/2 (E_1 - E_4)$;
C. $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$; D. $E_a = E_2 + (E_1 + 2E_4)^{1/2}$ 。

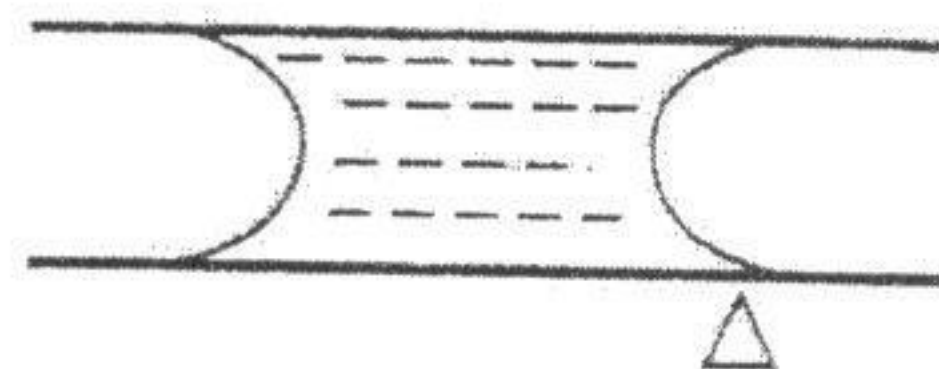
12. 正离子的迁移数与负离子的迁移数之和是 ()。

- A. 大于 1; B. 等于 1; C. 小于 1; D. 不能确定。

13. $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.219$, 则其离子平均活度 a_{\pm} 是 ()。

- A. 3.476×10^{-4} ; B. 3.476×10^{-2} ; C. 6.964×10^{-2} ;

14. 在一支水平放置的洁净的玻璃毛细管中有一可移动的水柱 (如右图), 今在水柱右端轻轻加热, 则毛细管内的水柱将 ()。



- A. 向右移动; B. 向左移动; C. 不移动;

15. 在玻璃毛细管中, 水面上的饱和蒸气压与水平水面上的饱和蒸气压相比 ()。

- A 较小; B 较大; C 相等; D 大小不一定。

16. 有一球形肥皂泡, 半径为 r , 肥皂水溶液的表面张力为 σ , 则肥皂泡内的附加压力是 ()。

- A. $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ B. $\Delta p = \frac{\sigma}{2r}$ C. $\Delta p = \frac{4\sigma}{r}$

17. 人工降雨是在云层中喷撒微小的 AgI 颗粒, 其目的是为降雨提供 ()。

- A. 冷量; B. 湿度; C. 晶核。

18. 将两滴 $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液滴入过量的 $CuCl_2$ 水溶液中形成亚铁氰化铜正溶胶, 下列三种电解质聚沉值最大的是 ()。
- A. KBr ; B. K_2SO_4 ; C. $K_4[Fe(CN)_6]$
19. 向碘化银正溶胶中滴加过量的 KI 溶液, 则所生成的新溶胶在外加直流电场中的移动方向为 ()。
- A. 向正电极移动; B. 向负电极移动; C. 不移动;
20. 某物质溶于互不相溶的两液相 α 和 β 中, 该物质在 α 相以 A 的形式存在, 在 β 相以 A_2 形式存在, 则定温定压下, 两相平衡时 ()。
- A. $\mu^{\alpha}(A) = \mu^{\beta}(A_2)$ B. $\mu^{\alpha}(A) = 2\mu^{\beta}(A_2)$
- C. $2\mu^{\alpha}(A) = \mu^{\beta}(A_2)$
21. 一定压力下, 纯物质 A 的沸点、蒸气压和化学势分别为 T_b^* 、 p_A^* 和 μ_A^* , 加入少量不挥发的溶质形成溶液之后分别变成 T_b 、 p_A 和 μ_A , 因此有 ()。
- A. $T_b^* < T_b$, $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$; B. $T_b^* > T_b$, $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$;
- C. $T_b^* > T_b$, $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$; D. $T_b^* < T_b$, $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$
22. 已知环己烷、醋酸、萘、樟脑的凝固点降低系数 k_f 分别是 20.2、9.3、6.9 及 39.7 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。今有一未知物能在上述四种溶剂中溶解, 欲测定该未知物的相对分子质量, 最适宜的溶剂是 ()。
- A. 萘; B. 樟脑; C. 环己烷; D. 醋酸。

二. 填空题 (每空格 2 分, 共 24 分)。

- 理想气体反应, 等压反应热_____大于等容反应热, 因为_____。
- 对于单组分、二组分体系, 它们最大的自由度分别为_____。
- 昂萨格在关于强电解质溶液的电导理论中指出, 离子氛的存在影响中心离子的行动并使其在电场作用下的运动速率降低。这是由于_____和_____的缘故。
- $\Delta G = -nEF$ 公式是联系热力学和电化学的主要桥梁, 该公式的应用条件是_____。
- 银-氯化银电极的电极反应是_____。
- _____提出了超电势 $\eta = a + b \ln i$ 的关系式。
- 在一定温度下, 用相同的铂电极电解 1mol 的 $NaOH$ 水溶液和 1mol H_2SO_4 水溶液的理论分解电压分别为 E_1 和 E_2 , 则两者的关系是_____。
- 1-1 级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 则反应的平衡常数为_____。

9. 根据活化络合物理论, 液相分子重排反应的活化能 E_a 和活化焓 ΔH_m^\ddagger 之间的关系是_____。

10. 1000K 时 SO_3 的气相分解反应 $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 的 $K_p = 1.6412$, 假设均是理想气体, 则该反应的 K_c 为_____。

三. 计算题 (共 82 分)。

1. 已知水在 0°C , 100 kPa 下熔化焓为 $6.009\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 水和冰的摩尔热容分别为 $75.3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $37.6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 冰在 -5°C 时的蒸气热为 401 Pa。试计算:

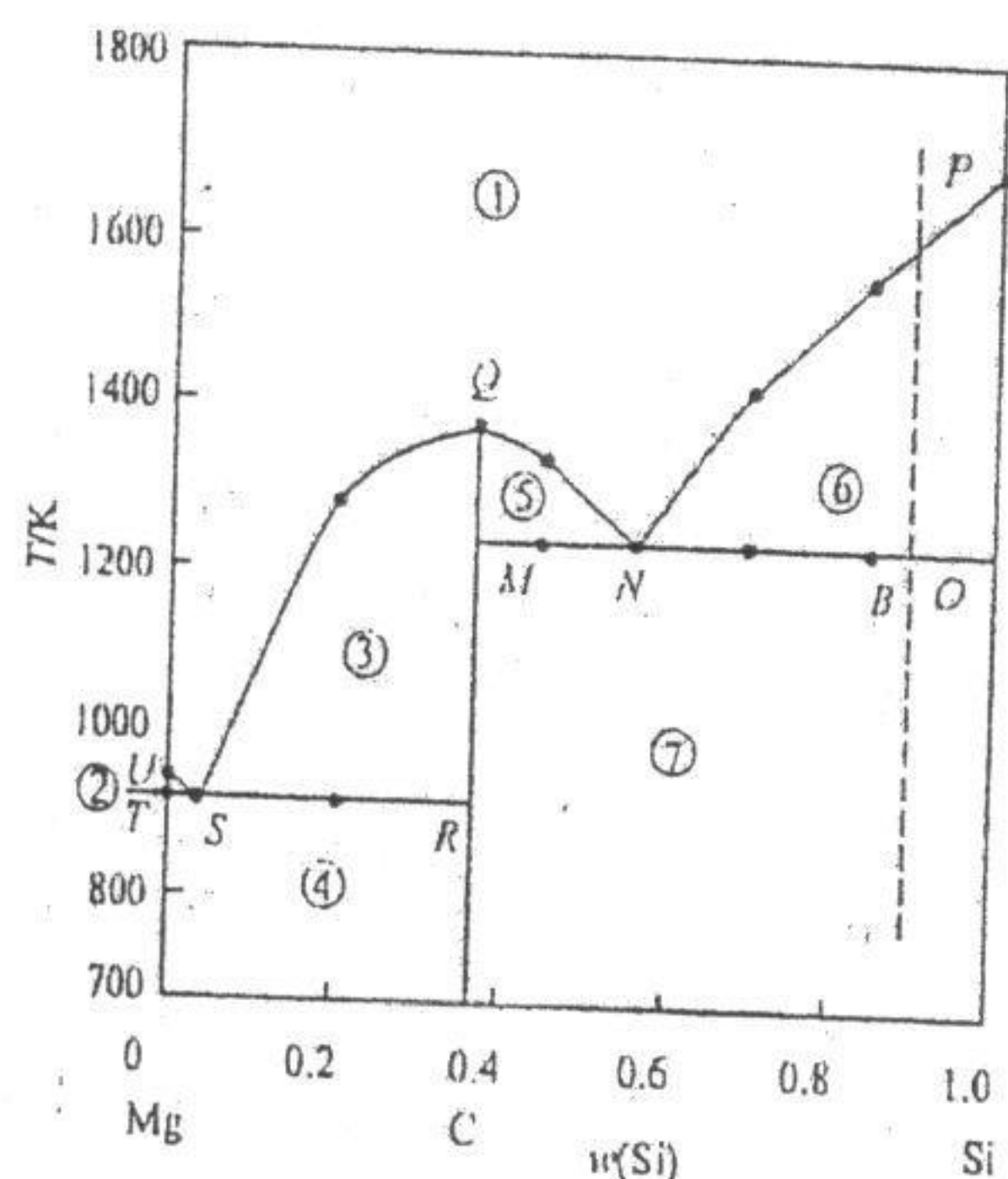
(1) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, -5^\circ\text{C}, 100\text{kPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, -5^\circ\text{C}, 100\text{kPa})$ 的 ΔG ;

(2) 过冷水在 -5°C 时的蒸气压。(18 分)

2. 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298K 时的表面张力 $\sigma = 0.07275\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 摩尔质量 M 为 $0.018\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 体积质量 ρ 为 $10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 273K 时水的饱和蒸气压为 610.5Pa。在 273~293 K 温度区间, 水的平均摩尔蒸发焓为 $40.67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求 293K, 半径 10^{-9} m 的水滴的饱和蒸气压。(15 分)

3. 根据镁—硅系统步冷曲线的结果, 画出此系统的相图。(20 分)

| $w(\text{Si}) / \%$ | T / K | |
|---------------------|----------------|------|
| | 出现折点 | 变成平台 |
| 0 | — | 924 |
| 3 | — | 911 |
| 20 | 1273 | 911 |
| 37 | — | 1375 |
| 45 | 1345 | 1223 |
| 57 | — | 1223 |
| 70 | 1423 | 1223 |
| 85 | 1563 | 1223 |
| 100 | — | 1693 |



(1) 确定镁—硅之间形成化合物的化学式。在图中标出各区的稳定相, 同时指出三相线并计算各区域和三相线的条件自由度数。已知镁和硅的摩尔质量分别为 24.3、28.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

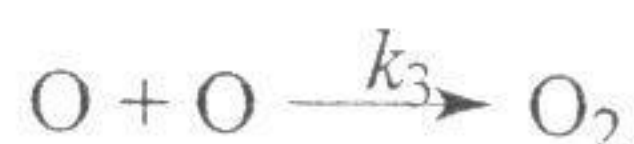
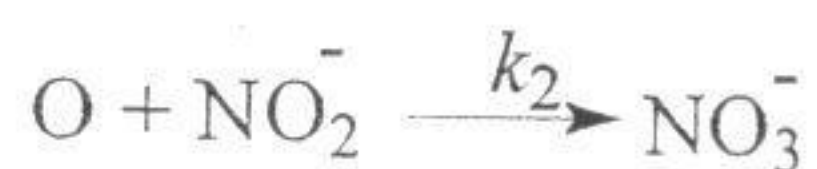
(2) 将含有 $w(\text{Si}) = 0.90$ 的溶液 5 kg 冷却到刚要接近 1223 K 时, 溶液的组成

如何？可得到纯硅多少？

4. 298.15K 时, pH=7.0 的溶液中含有摩尔质量浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 Ag^+ , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} , 能否用电解方法将它们分离？

已知: $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.337\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.4029\text{V}$, 氢的超电势为 0.5V 。(14 分)

5. 对亚硝酸根和氧的反应, 有人提出反应机理为:



当 $k_2 \gg k_3$ 时, 试证明由上述机理推导出的反应速率方程为:

$$\frac{dc(\text{NO}_3^-)}{dt} = 2k_1c(\text{NO}_2^-)c(\text{O}_2) \quad (15 \text{ 分})$$