

上海师范大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

专业名称 _____ 分析化学, 有机化学, 物理化学 _____

考试科目 (代码) _____ 物理化学 A (654) _____

(注意: 答案必须写在统一印制的答题纸上, 否则不给分)

携带计算器

一. 选择题 (每题 2 分, 共 34 分)

1. 下列公式中, 哪个是偏摩尔量的集合公式? ()

- (A) $dZ = \sum Z_{B,m} dn_B$ (B) $\sum n_B Z_{B,m} = 0$
 (C) $\sum x_B dZ_{B,m} = 0$ (D) $Z = \sum n_B Z_{B,m}$

2. 25°C 时, $\Lambda_m(\text{LiI})$ 、 $\lambda_m(\text{H}^+)$ 、 $\Lambda_m(\text{LiCl})$ 的值分别为 1.17×10^{-2} 、 3.50×10^{-2} 和 $1.15 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。LiCl 中的 t_+ 为 0.34, 当假设其中的电解质完全电离时, HI 中的 t_+ 为 ()

- (A) 0.18 (B) 0.82 (C) 0.34 (D) 0.66

3. 在 298K 时有如下电池:

$\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a=1) || \text{CuSO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cu}(s)$ 若在右边溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液, 则电池的电动势将 ()

- (A) 增加 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法判断

4. 有人在不同的 pH 的条件下, 测定出牛的血清蛋白在水溶液中的电泳速度, 结果如下:

pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30	7.00
泳速/ $[\mu\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{v})]$	0.50	0.18	-0.25	-0.65	-0.90	-1.25

由此实验数据可知: ()

- (A) 该蛋白的等电点 $\text{pH} > 7.00$
 (B) 该蛋白的等电点 $\text{pH} < 4.20$
 (C) 该蛋白的等电点 $\text{pH} < 7.00$
 (D) 从上述实验数据不能确定等电点范围

5. $\text{CaCO}_3(s)$ 、 $\text{CaO}(s)$ 、 $\text{BaCO}_3(s)$ 、 $\text{BaO}(s)$ 及 $\text{CO}_2(g)$ 构成的一个平衡物系, 其组分数为 ()

- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5

6. 电池中使用盐桥的作用是 ()

- (A) 使电池变成无液体接界的可逆电池
 (B) 基本消除电池中的液体接界电势
 (C) 消除电池中存在的扩散现象
 (D) 使液体接界电势为零

7. 以石墨为阳极, 电解 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液, 在阳极上首先析出 () [已知: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$, $\eta(\text{Cl}_2)=0\text{V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-)=0.401\text{V}$, $\eta(\text{O}_2)=0.8\text{V}$]
- (A) Cl_2 (B) O_2
(C) Cl_2 与 O_2 混合气体 (D) 无气体析出
8. 在同一温度下, 微小晶粒的饱和蒸气压和大块颗粒的饱和蒸气压哪个大? ()
- (A) 微小晶粒的大 (B) 大块颗粒的大
(C) 一样大 (D) 无法比较
9. 溶胶与大分子溶液的相同点是 ()
- (A) 是热力学稳定体系 (B) 是热力学不稳定体系
(C) 是动力学稳定体系 (D) 是动力学不稳定体系
10. 饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为 ()
- (A) $\mu=\mu^*$ (B) $\mu>\mu^*$ (C) $\mu<\mu^*$ (D) 不能确定
11. 下列电池的电动势, 哪个与 Br^- 的活度无关? ()
- (A) $\text{Ag(s)}|\text{AgBr(s)}|\text{KBr(aq)}|\text{Br}_2(\text{l}), \text{Pt}$
(B) $\text{Zn(s)}|\text{ZnBr}_2(\text{aq})|\text{Br}_2(\text{l}), \text{Pt}$
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g})|\text{HBr(aq)}|\text{Br}_2(\text{l}), \text{Pt}$
(D) $\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s})|\text{KBr(aq)}||\text{AgNO}_3(\text{aq})|\text{Ag(s)}$
12. 反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的速率常数单位是 s^{-1} 。对该反应的下述判断哪个对? ()
- (A) 单分子反应 (B) 双分子反应
(C) 复杂反应 (D) 不能确定
13. 在碰撞理论中校正因子 P 小于 1 的主要因素是 ()
- (A) 反应体系是非理想的 (B) 空间的位阻效应
(C) 分子碰撞的激烈程度不够 (D) 分子间的作用力
14. 欲测定有机物燃烧热 Q_p , 一般使反应在氧弹中进行, 实测得热效应为 Q_v 。由公式得: $Q_p=Q_v+\Delta nRT=Q_v+p\Delta V$, 式中 p 应为何值? ()
- (A) 氧弹中氧气压力 (B) 钢瓶中氧气压力
(C) p° (D) 实验室大气压力
15. Helmholtz 自由能判据可以写作 ()
- (A) $(dF)_{T,V,W=0} \leq 0$ (B) $(dF)_{T,V,W=0} \geq 0$
(C) $(dF)_{T,V,Wf=0} \leq 0$ (D) $(dF)_{T,V,Wf=0} \geq 0$
16. 下列电解质对某溶胶的聚沉值 ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) 分别为
 $C_{\text{NaNO}_3}=300$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=295$, $C_{\text{MgCl}_2}=25$, $C_{\text{AlCl}_3}=0.5$,
则此溶胶为 ()
- (A) 带正电 (B) 带负电
(C) 不带电 (D) 无法判断带正负电

17. 下列公式中, A 为溶剂, B 为溶质。其中错误的一个公式为 ()

(A) $\Delta T_f = K_f m_A$

(B) $\mu_A = \mu_A^\circ(T, p) + RT \ln x_A$

(C) 恒温恒压 $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$

(D) $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_T$

二. 是否题 (每题 2 分, 共 16 分)

1. 在恒温、恒压条件下进行可逆电池反应, 其 $\Delta S = \Delta H / T$ 。()

2. 绝热过程 $Q=0$, 所以它必是一个等熵过程。()

3. 一般情况下基元反应的反应分子数与反应级数是一致的。()

4. 双分子反应一定是二级反应。()

5. 微小晶体与普通晶体相比, 其溶解度较小。()

6. 液体的表面张力一般随温度的降低而增大。()

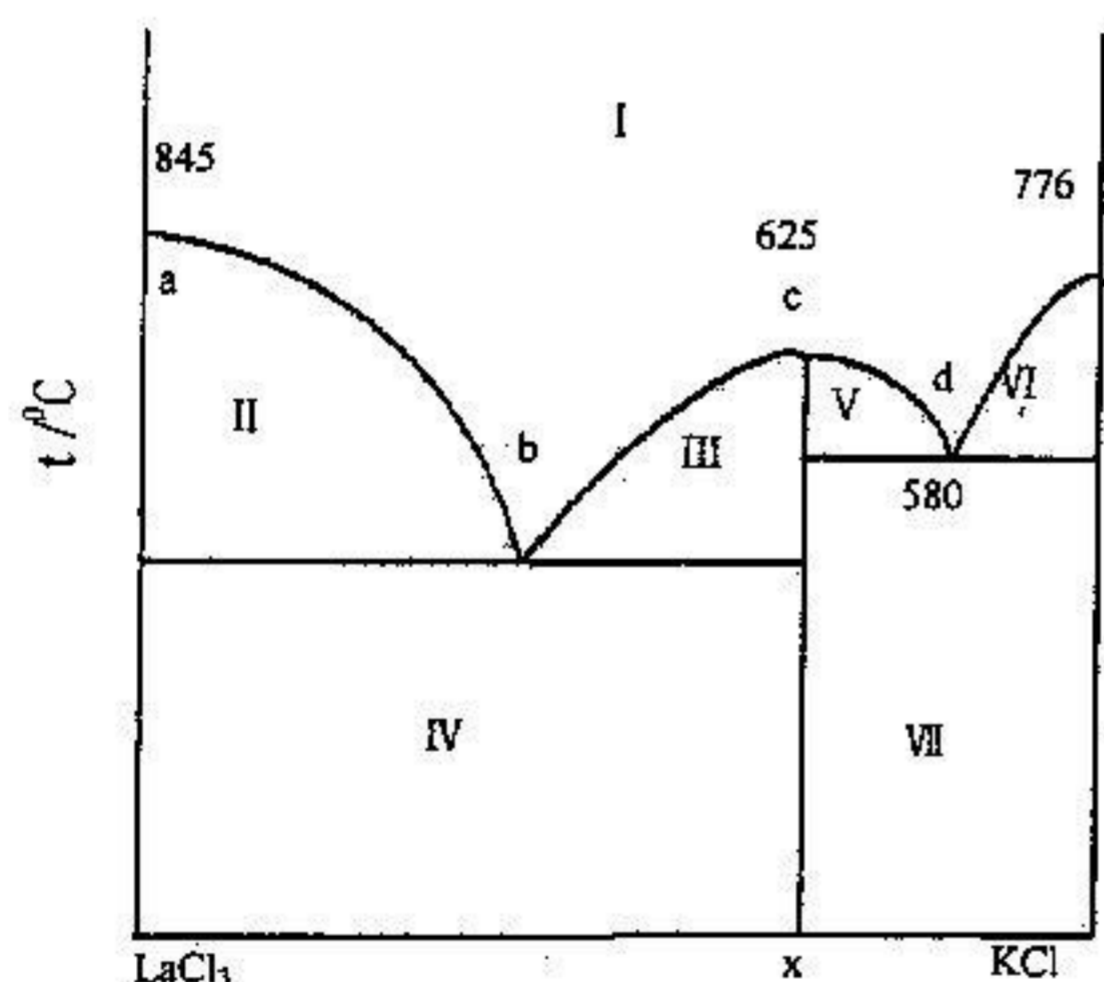
7. 某一反应的平衡常数发生了改变, 则其平衡会移动。()

8. 放热反应的平衡常数必随温度升高而降低。()

三. 计算题 (共 100 分)

在 25°C 及 $1P^\circ$ 下, 一摩尔过冷水蒸气变为同温同压下的水。求此过程的 ΔS 。已知 25°C 时水的饱和蒸汽压为 3167Pa , 25°C 时的可逆蒸发热为 $43.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 100°C 时可逆蒸发热为 $40.76\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 液体和气体水的恒压热容分别为: $75.30\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $33.58\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(20 分)

2. 说明图中点、线、面的含义, 并说明为什么电解稀土熔盐要添加 KCl (或者其他氯化物如 NaCl 、 CaCl_2 等) (15 分)



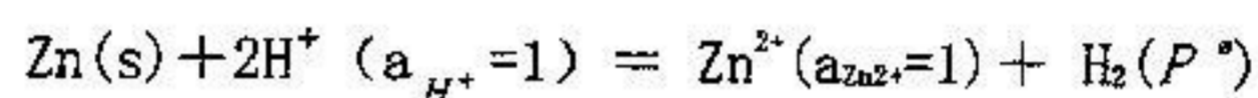
3. 对反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 若 $t=0$ 时, $[A] = [A]_0$, $[B] = [C] = 0$, 对 B 做稳态近似处理, 试求出: (1) $d[C]/dt$ 表式。(2) 若 $k_2 \gg k_{-1}$, $d[C]/dt$ 等于什么? 反应的控速步骤是哪一步? (3) 若 $k_{-1}/k_2 \gg 1$, $d[C]/dt$ 等于什么? 反应的控速步骤是哪一步? (20 分)

4. $T=298K$, $p^\theta=101.3kPa$ 时, 电解含 Zn^{2+} 溶液, 已知 $H_2(g)$ 在 Zn 上的析出超电势 $\eta(H_2|Zn) = |0.72|V$, 且与浓度无关, 为了最大限度地得到 Zn , 并节约电能, 欲使 Zn^{2+} 浓度降低至 $1.00 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$ 时, 仍不会有 $H_2(g)$ 析出, 试问应控制电解液 pH 为何值?

$\varphi^\theta(Zn|Zn^{2+}) = -0.763$ (15 分)

5. 某反应在 $300K$ 时完成 20% 需时 12min, 在 $340K$ 同样完成 20% 需时 3.2min, 计算反应的活化能。(提示: 无论是几级反应, 当同一反应具有相同反应进度时, 对不同温度有 $k_1 t_1 = k_2 t_2$ 关系) (15 分)

6. $25^\circ C$ 及 $1P^\theta$ 时化学反应



的热效应 $\Delta_r H_m^\theta = -152.42 kJ \cdot mol^{-1}$, 若通过可逆电池完成, 则电池的可逆电动势 $E^\theta = 0.763V$, 计算化学过程熵变。(15 分)