

华东师范大学

共 5 页

## 2005 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目：物理化学

招生专业：物理化学专业等

说明：答本试卷可以使用计算器。

考生注意：

无论以下试题中是否有答题位置，均应将答案做在考场另发的答题纸上，并写明题号。

## 一、单选题（每小题 2 分，共 34 分）

1、非理想气体的节流膨胀过程中，下列哪一种描述是正确的？

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、 $Q<0$ ,  $\Delta H=0$ ,  $\Delta P<0$

2、一个已充电的蓄电池以 1.8V 输出电压放电后，用 2.2V 电压充电使其恢复原状，则总的过程热力学量变化：

A、 $Q<0$ ,  $W>0$ ,  $\Delta S>0$ ,  $\Delta G<0$

B、 $Q<0$ ,  $W<0$ ,  $\Delta S<0$ ,  $\Delta G<0$

C、 $Q>0$ ,  $W>0$ ,  $\Delta S=0$ ,  $\Delta G=0$

D、 $Q<0$ ,  $W>0$ ,  $\Delta S=0$ ,  $\Delta G=0$

3、等温等压下， $1\text{molC}_6\text{H}_6$  和  $1\text{molC}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  形成了理想溶液，现要将两种组分完全分离成纯组分，则最少需要非体积功的数值是：

A、 $RT\ln 0.5$

B、 $2RT\ln 0.5$

C、 $-2RT\ln 0.5$

D、 $-RT\ln 0.5$

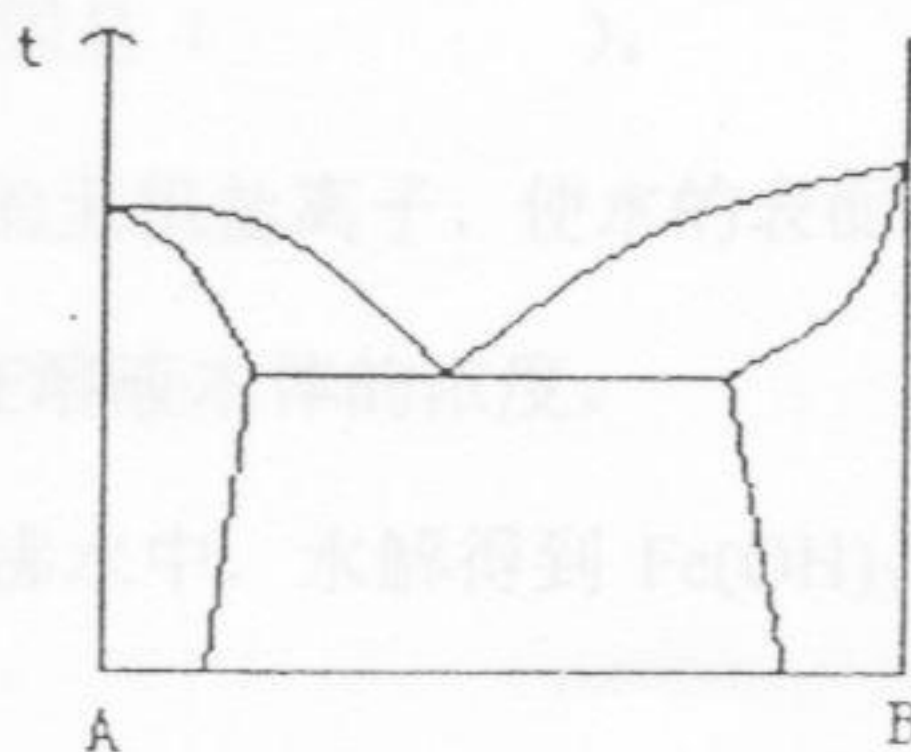
4、如下图所示，A 与 B 是两组分恒压下固相部分互溶凝聚体系相图，图中有几个单相区：

A、1 个

B、2 个

C、3 个

D、4 个





- 5、NaCl 水溶液和纯水，经半透膜达到渗透平衡，该体系的自由度数是：  
A、1                      B、2                      C、3                      D、0
- 6、分解反应  $A(s) = B(g) + 2C(g)$ ，此反应的平衡常数  $K_p$  与离解压力  $p$  之间关系为：  
A、 $K_p = 4p^3$               B、 $K_p = 4p^3/27$               C、 $K_p = p^3/27$               D、 $K_p = p^2$
- 7、在研究  $N$ 、 $V$ 、 $U$  有确定值的粒子体系的统计分布时，令  $\sum n_i = N$ ， $\sum n_i \epsilon_i = U$ ，这是因为所研究的体系是：  
A、体系是封闭的，粒子是独立的              B、体系是孤立的，粒子是相依的  
C、体系是孤立的，粒子是独立的              D、体系是封闭的，粒子是相依的
- 8、下面哪组热力学性质的配分函数表达式与体系中粒子的可别与否无关？  
A、 $S$ 、 $G$ 、 $F$ 、 $C_V$                       B、 $U$ 、 $H$ 、 $P$ 、 $C_V$   
C、 $G$ 、 $F$ 、 $H$ 、 $U$                       D、 $S$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $G$
- 9、已知  $\Lambda_m^\infty(H_2O, 291K)$  为  $4.89 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ，291K 时纯水中的  $m_{H^+} = m_{OH^-} = 7.8 \times 10^{-8} mol \cdot kg^{-1}$ ，则该温度下纯水的电导率为  
A、 $3.81 \times 10^{-9} S \cdot m^{-1}$     B、 $3.81 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$     C、 $7.63 \times 10^{-9} S \cdot m^{-1}$     D、 $7.63 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$
- 10、下列电池的电动势与溶液的 pH 无关的是  
A、 $Hg, HgO(s) | NaOH(a) ||$  饱和甘汞电极    B、 $Pt, H_2(p) | H_2SO_4(a) || O_2(p), Pt$   
C、玻璃电极  $| CH_3COONa(a) ||$  饱和甘汞电极    D、甘汞电极  $|| Na_2C_2O_4(a) |$  醌氢醌电极
- 11、用 Cu 电极电解  $CuCl_2$  的水溶液，不考虑超电势，在阳极上将会发生什么反应？已知标准电极电势  $E^\circ(Cu^{2+}, Cu)$  为 0.34V， $E^\circ(O_2, H_2O)$  为 1.23V， $E^\circ(Cl_2, Cl^-)$  为 1.36V。  
A、析出氧气              B、析出氯气              C、析出铜              D、铜电极溶解
- 12、水在某毛细管内上升高度为  $h$ ，若将此管垂直插在水中，露在水面上的高度为  $h/2$ ，则  
A、水可以不断流出                      B、水不流出，管内液面凸起  
C、水不流出，管内液面呈凹形              D、水不流出，管内液面与管口齐平
- 13、在  $pH < 7$  的  $Al(OH)_3$  溶胶中，使用下列电解质使其聚沉：①  $MgCl_2$  ②  $NaCl$  ③  $Na_2SO_4$  ④  $K_3Fe(CN)_6$ 。在其他条件相同的情况下，这四种物质聚沉能力的大小次序为  
A、① > ② > ④ > ③    B、① < ② < ④ < ③    C、④ > ③ > ② > ①    D、④ < ③ < ② < ①
- 14、利用反应  $A \xrightleftharpoons[2]{1} B \xrightarrow{3} C$  生产物质 B。提高温度对产品产率有利。这表明活化能  
A、 $E_1 > E_2, E_3$               B、 $E_2 > E_1, E_3$               C、 $E_1 < E_2, E_3$               D、 $E_3 > E_1, E_2$



15、氧气钢瓶的颜色是:

A、黑色

B、灰色

C、淡蓝色

D、绿色

16、能否用电动势法,以铜、锌电极来测定反应  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  的热力学函数?

A、只要电极做得好就能够

B、只要  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{ZnSO}_4$  溶液配得准确就能够测

C、由于电池无法完全消除液体接界电位,所以不宜用此法测定

D、加盐桥后就能够

17、蔗糖水解反应速率常数测定实验中,  $k = (2.303/t) \lg ((a_0 - a_\infty) / (a_t - a_\infty))$ , 求速率常数最常用方法是:

A、测出  $t$ 、 $a_0$ 、 $a_\infty$  和  $a_t$ , 然后进行计算

B、以  $\lg(a_0 - a_\infty)$  对  $t$  作图

C、以  $\lg(a_t - a_\infty)$  对  $t$  作图

D、以  $\lg(a_0 - a_\infty) / (a_t - a_\infty)$  对  $t$  作图

二、填空题(每题 2 分,共 26 分)

1、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  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

今有一未知物能在四种溶剂中溶解,欲测定该未知物的相对分子质量,最适宜的溶剂是 ( )。

2、由克拉珀龙方程导出克-克方程的积分式时所作的三个近似处理分别是(i)

( ); (ii) ( ); (iii) ( )。

3、50℃时,液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 3 倍。A、B 两液体形成液态

混合物,气液平衡时,液相中 A 的摩尔分数为 0.5,则在气相中 B 的摩尔分数为

( )。

4、一般有机物可以用水蒸气蒸馏法提纯,当有机物的 ( ) 和 ( ) 越

大时,提纯一定质量有机物需要的水蒸气量越少,燃料越节省。

5、两种离子同时在电极上析出的条件是 ( )。

6、液体接界电势产生的原因是 ( )。

7、泉水、井水因含有较多的无机盐离子,使水的表面张力 ( ),无机盐离子在溶液表

面的浓度 ( ) 其在溶液本体的浓度。

8、将  $\text{FeCl}_3$  水溶液滴加到沸水中,水解得到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶,此溶胶的胶团结构可书写为

( )。

9、燃烧热测定中,保证被测样品完全燃烧必须做到 ( )。



- 10、用旋光仪测定一旋光物质时，视野暗的三分视场消失和视野明亮的三分视场消失之间相差的角度是（ ）。
- 11、在铅锡相图测定中，含锡 20%和 61.9%样品的步冷曲线平台长度不等的原因是（ ）。
- 12、发现某一实验数据出现疑问时，只有在（ ）或（ ）情况下，才能将该实验数据舍弃。
- 13、恒温槽的加热功率太大，灵敏度曲线的形状是（ ）。

### 三 简答题（每题 3 分，共 30 分）

- 1、一个系统经绝热可逆过程由始态 A 变至终态 B，是否可以经绝热不可逆过程由 B 态返回至 A 态，为什么？
- 2、请说明低共熔过程与转熔过程主要不同点。
- 3、请写出分子配分函数的定义式，其物理意义是什么？
- 4、强电解质溶液的电导率和摩尔电导率都一定大于弱电解质的吗？为什么？
- 5、试用反应物和产物在催化剂表面的吸附性能及吸附规律来解释  $\text{PH}_3(\text{g})$  在钨丝上的分解反应，低压下为一级，高压下为零级。
- 6、两固体的粘合需选用合适的黏合剂，另外还需对固体表面进行粗化处理（如用砂纸等），试用界面化学的原理说明粗化处理在固体粘合过程所起的作用
- 7、将水滴在洁净的玻璃上，水会自动铺展开来，此时水的表面积不是减少而是增加，这与液体有自动缩小其表面积的趋势是否矛盾？请说明理由。
- 8、在饱和蒸汽压测定中，如何证明体系中空气已经被赶净？
- 9、用氧弹卡计测定一易挥发液体燃烧热，如何解决样品的称量问题？
- 10、说出恒温槽的主要部件。

四、（9 分）将 298K,  $p^\theta$  下的  $1\text{dm}^3\text{O}_2$ （理想气体）绝热不可逆压缩到  $5p^\theta$ ，消耗功 502J，求终态的  $T_2$ 、 $S_2$  及过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta G$ 。

已知： $S_m^\theta(\text{O}_2, 298\text{K}) = 205.14\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

五、（9 分）在 200K~400K,  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ ，反应  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  的标准平衡常数

与温度 T 的关系为： $\lg K^\theta = 16.2 - \frac{9127}{T/\text{K}}$ 。（1）计算 300K 时，反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$



和  $\Delta_r S_m^\theta$ ; (2) 在 300K 时, 若反应开始只有  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  放在一真空容器内, 求平衡时  $\text{HCl}(\text{g})$  的分压; (3) 求 (2) 中反应平衡系统的自由度数。

六、(10 分) 已知在 263.15K 时,  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的饱和蒸气压分别为 552Pa 和 611Pa。试计算下列过程的  $\Delta G$ 。(凝聚系统  $G$  随压力变化很小, 可忽略不计)

(1) 在 273.15K, 101325Pa 下 1mol 水结冰;

(2) 在 263.15K, 101325Pa 下 1mol 水结冰。

七、(9 分) 25°C, 电池  $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{p}^\ominus) | \text{NaOH}(\text{a}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$  的电动势  $E = 1.172\text{V}$ , 同温度

下, 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r G_m^\theta = -237.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试写出电池反应式,

并求 25°C,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的分解压。

八、(9 分) 400°C 时, 反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  经实验证明可以进行完全, 且是一个二级反应 (产物  $\text{NO}$  及  $\text{O}_2$  对反应速率无影响)。以  $\text{NO}_2$  的消耗表示反应速率, 速率常数  $k$  与温度的关系为:

$$\lg(k / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -\frac{25600}{4.575T / \text{K}} + 8.80$$

若在 400°C, 将压力为 26.7kPa 的  $\text{NO}_2(\text{g})$  通入一反应器, 使之发生上述反应。

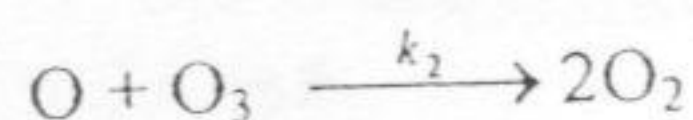
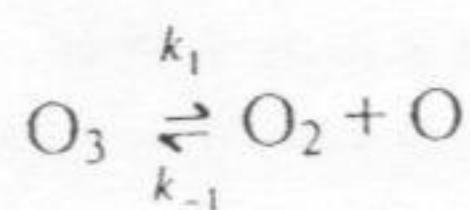
(1) 400°C 时, 浓度以  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  为单位, 时间以 s 为单位, 速率常数  $k_c$  的值为多少?

气体浓度用压力 (kPa) 表示, 时间用 min 为单位, 速率常数  $k_p$  值又是多少?

(2) 计算当反应器中压力达到 32 kPa 时所需的时间;

(3) 试计算此反应的表观活化能  $E_a$ 。

九、(9 分) 气相反应  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  的可能历程如下:



试分别用 (1) 稳态法和 (2) 平衡浓度法, 导出由  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$  表示的反应速率方程式。

十、(5 分) 试写出单分子层吸附朗格缪尔 (Langmuir) 等温式, 并说明: (1) 该吸附等温式有何用途? (2) 推导此等温式有何基本假设?