

绍兴文理学院 2017 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

报考专业: 无机化学、有机化学、高分子 考试科目: 物理化学

科目代码: 821

注意事项: 本试题的答案必须写在规定的答题纸上, 写在试题上不给分。

一、选择题 (共 30 分, 每小题 2 分)

1. 恒容下, 一定量的理想气体, 当温度升高时内能将 ①。

- (A) 降低 (B) 增加
(C) 不变 (D) 增加、减少不能确定

2. 假设 A, B 两组分混合可以形成理想液体混合物, 则下列叙述中不正确的是 ②。

- (A) A, B 分子之间的作用力很微弱
(B) A, B 都遵守拉乌尔定律
(C) 液体混合物的蒸气压介于 A, B 的蒸气压之间
(D) 可以用重复蒸馏的方法使 A, B 完全分离

3. $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的离子强度为 ③。

- (A) $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) $7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
(C) $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (D) $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

4. 在浓度为 c_1 的 HCl 与浓度为 c_2 的 BaCl_2 混合溶液中, 离子迁移数可表示成 ④。

- (A) $\lambda_m(\text{H}^+)/[\lambda_m(\text{H}^+) + \lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$
(B) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) + (c_1 + 2c_2)\lambda_m(\text{Cl}^-)]$
(C) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)]$
(D) $c_1\lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2c_2\lambda_m(\text{Cl}^-)]$

5. 对于反应 $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$, 当选用不同的反应物和产物来表示反应速率时, 其相互关系为 ⑤。

- (A) $-2d[\text{NO}_2]/dt = 2d[\text{NO}]/dt = d[\text{O}_2]/dt$
(B) $-d[\text{NO}_2]/2dt = d[\text{NO}]/2dt = d[\text{O}_2]/dt = d\xi/dt$

(C) - $d[\text{NO}_2]/dt = d[\text{NO}]/dt = d[\text{O}_2]/dt$

(D) - $d[\text{NO}_2]/2dt = d[\text{NO}]/2dt = d[\text{O}_2]/dt = 1/V d\xi/dt$

6. 单原子分子理想气体的 $C_{V,m} = (3/2)R$, 温度由 T_1 变到 T_2 时, 等压过程体系的熵变 ΔS_p 与等容过程熵变 ΔS_v 之比是 ⑥。

(A) 1 : 1 (B) 2 : 1

(C) 3 : 5 (D) 5 : 3

7. 已知:

(1) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(a_2) || \text{Cu}^{2+}(a_1) | \text{Cu}$ 电动势为 E_1

(2) $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}(a_2), \text{Cu}^+(a') || \text{Cu}^{2+}(a_1), \text{Cu}^+(a') | \text{Pt}$ 电动势为 E_2

则 ⑦。

(A) $E_1 = \frac{1}{2} E_2$ (B) $E_1 = 2 E_2$

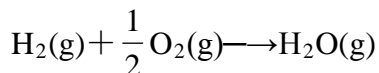
(C) $E_1 = E_2$ (D) $E_1 \geq E_2$

8. 在某温度下, 当B溶解于A中形成溶液时, 若纯B的摩尔体积大于溶液中B的偏摩尔体积时, (设B的偏摩尔体积大于零), 若增加压力则B在A中的溶解度将 ⑧。

(A) 增大 (B) 减小

(C) 不变 (D) 不确定

9. 某燃料电池的反应为:



在 400 K 时的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 分别为 $-251.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该电池的电动势为 ⑨。

(A) 1.2 V (B) 2.4 V

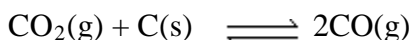
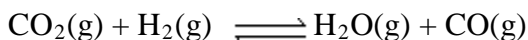
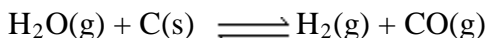
(C) 1.4 V (D) 2.8 V

10. 区域熔炼技术主要是应用于 ⑩。

(A) 制备低共熔混合物 (B) 提纯

(C) 制备不稳定化合物 (D) 获得固熔体

11. 某体系存在 $C(s)$, $H_2O(g)$, $CO(g)$, $CO_2(g)$, $H_2(g)$ 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该体系的独立组分数 C 为 ⑪。

- (A) 3 (B) 2
(C) 1 (D) 4

12. 在反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, $A \xrightarrow{k_3} D$ 中, 活化能 $E_1 > E_2 > E_3$, C 是所需要的产物, 从动力学角度考虑, 为了提高 C 的产量, 选择反应温度时, 应选择 ⑫。

- (A) 较高反应温度 (B) 较低反应温度
(C) 适中反应温度 (D) 任意反应温度

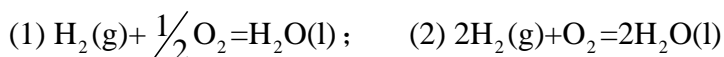
13. 在简单碰撞理论中, 有效碰撞的定义是 ⑬。

- (A) 互撞分子的总动能超过 E_c
(B) 互撞分子的相对总动能超过 E_c
(C) 互撞分子联心线上的相对平动能超过 E_c
(D) 互撞分子的内部动能超过 E_c

14. 有一露于空气中的球形液膜, 若其直径为 $2 \times 10^{-3} \text{ m}$, 表面张力为 $0.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 则该液膜所受的附加压力为 ⑭。

- (A) 1.4 kPa (B) 2.8 kPa
(C) 5.6 kPa (D) 8.4 kPa

15. 某电池的电池反应可写成:



相应的电动势和化学反应平衡常数分别用 E_1, E_2 和 K_1, K_2 表示,

则 _____ ⑮。

A. $E_1 = E_2, K_1 = K_2$

B. $E_1 \neq E_2, K_1 = K_2$

C. $E_1 = E_2, K_1 \neq K_2$

D. $E_1 \neq E_2, K_1 \neq K_2$

二、填空题（共 30 分，每小题 2 分）

1. 用同一电导池测得浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 溶液和浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 B 溶液的电阻分别为 1000Ω 和 500Ω ，则它们的摩尔电导率之比 $\Lambda_m(\text{A})/\Lambda_m(\text{B})$ 等于 _____ ①。

2. 已知 $\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) = 50.11 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在无限稀的 NaOH 溶液中 $t^\infty(\text{Na}^+)$ 等于 _____ ②， $t^\infty(\text{OH}^-)$ 等于 _____ ②。

3. 在质量摩尔浓度为 b 的 MgSO_4 中，平均活度系数为 γ_{\pm} ，则 MgSO_4 的活度 a 为 _____ ③。

4. 气相基元反应 $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ 在一个恒容的容器中进行， $p_{\text{A},0}$ 为 A 的初始压力， p_t 为时间 t 时反应系统的总压力，此反应的速率方程是 $\frac{dp_{\text{B}}}{dt} =$ _____ ④。

5. 某反应的速率常数 $k = 0.214 \text{ min}^{-1}$ ，反应物浓度从 $0.21 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变至 $0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的时间为 t_1 ，从 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的时间为 t_2 ，则 $t_2 : t_1 =$ _____ ⑤。

6. 对于 AgI 的水溶液，三种电解质 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 的聚沉值分别为 $0.067 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $2.60 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $140 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则 AgI 溶胶的胶粒所

带的电荷是____⑥____ (正的、负的或无法判断)。

7. 理想气体绝热向真空膨胀,体积由 V_1 变到 V_2 , 其 $\Delta S =$ ____⑦____。

8. 298K 时, S 的标准燃烧焓为 $-296.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298K 时反应 $\frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{S}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus =$ ____⑧____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

9. 25°C 时, 0.5molA 与 0.5molB 形成理想液态混合物, 则混合过程的 $\Delta S =$ ____⑨____。

10. 写出由热力学基本方程导出的重要公式: $v = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 。____⑩____
____⑩____

11. 对于理想气体, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ ____⑪____ 0, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ____⑪____ 0。

12. 将反应 $\text{Hg}_2^{2+}(\text{a}_1) + \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_2) \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 设计成电池的表示式为____⑫____。

13. 某等容反应的正向反应活化能为 E_f , 逆向反应活化能为 E_b , 则 $E_f - E_b$ 等于____⑬____。

14. 用 AgNO_3 和 KI 反应制备 AgI 溶胶, 当 KI 过量时胶团结构式为____⑭____;
当 AgNO_3 过量时, 在电泳实验中该溶胶的颗粒向____⑭____移动。

15. 通电子含有 $\text{Fe}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 且各离子浓度均为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液中。已知:

$$\varphi_{(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})}^{\theta} = -0.4402\text{V}, \varphi_{(\text{Ca}^{2+}|\text{Ca})}^{\theta} = -2.886\text{V}, \varphi_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})}^{\theta} = -0.7628\text{V}, \varphi_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})}^{\theta} = -0.337\text{V},$$

当不考虑超电势时，在惰性电极上金属析出的次序是_____⑮_____。

三、计算题（共 80 分）

1. (15 分) 某实际气体的状态方程式为 $pV = n(RT + ap)$ ，式中 a 为常数。设有 1mol 该气体，在温度为 T 的等温条件下，由 p_1 可逆地变到 p_2 试写出 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算表达式。

2. (10 分) 尿素的生成反应为 $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ ， 25°C 时，上述反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus = -456.295 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus = -333.5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，以及下列各物质的标准摩尔生成吉布斯函数：

	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus$	-16.5	-394.36	-228.57

1) 求 25°C 时 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ 的标准摩尔吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$

2) 求 25°C 时反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^\ominus

3. (10 分) 现有蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于水形成某一浓度的稀溶液，其凝固点为 -0.200°C ，计算此溶液在 25°C 时的蒸气压。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ ，纯水在 25°C 时的蒸气压为 $p^* = 3.167 \text{ kPa}$ ，溶剂服从 Raoult 定律。

4. (10 分) 电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势与温度的关系为：

$$E/V = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/K - 298)$$

(1) 写出电池反应；

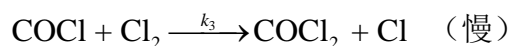
(2) 计算 298 K 时上述电池可逆输出 $2F$ 电量时，电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、

$\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r A_m$ 以及该电池的热效应 Q_R ;

(3) 若将该电池短路, 上述各值为多少?

(4) 若该电池以 0.8 V 工作电压放电, 上述各值又为多少?

5. (12 分) 假设反应 $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ 的反应机理为:



(1) 证明: $\frac{d[\text{COCl}]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}$

(2) 请指出表观速率常数 k 及表观活化能与各基元反应速率常数和活化能之间的关系。

6. (8 分) 用活性炭吸附 CHCl_3 时, 0°C 时的最大吸附量为 $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。已知该温度下 CHCl_3 的分压力为 $1.34 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时的平衡吸附量为 $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

试计算: (1) 朗缪尔吸附定温式中的常数 a ;

(2) CHCl_3 分压力为 $6.67 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时的平衡吸附量。

7. (5 分) $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r U_m = -191.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

已知无催化剂时正向反应的活化能为 $E_a = 75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 I^- 催化下 $E_{a,c} = 56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ 。

(1) 计算 $k_f(\text{I}) / k_f(\text{无})$, $k_f(\text{无})$ 为无催化剂时的速率常数

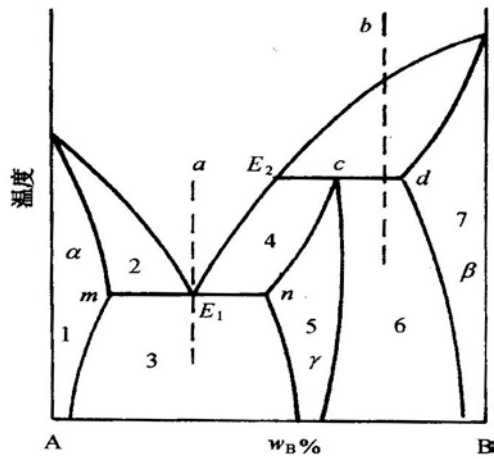
(2) 计算逆向反应之 $k_b(\text{I}) / k_b(\text{无})$

(3) 用上述结果对催化作用进行讨论

8. (10分) A 和 B 二组分凝聚系统的相图如下图所示。

(1) 试写出图中 1、2、3、4、5、6、7 各个相区的稳定相；

(2) 试绘出过状态点 a, b 两个样品冷却曲线的形状并写明冷却过程相变化的情况。



四、问答题 (共 10 分, 每小题 5 分)

1. (5分) 简述水的三相点与它冰点的区别及其原因。

2. (5分) 为什么定温定压下固体表面的吸附过程是自发的放热过程?