

山东师范大学
硕士研究生入学考试试题

考试科目： 物理化学

允许使用计算器。

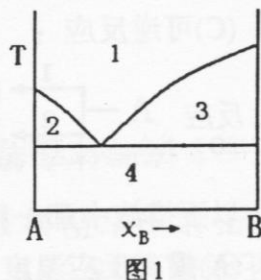
- 注意事项：1. 本试卷共五道大题（共计 30 个小题），满分 150 分；
2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。
4. 考试结束后将本卷装入试题袋内，不得带走，否则以违纪论处。

一、单项选择题：（每小题 3 分，共 45 分）

- 1、物质能以液态形式存在的最高温度为：()
(A) 沸腾温度 (B) 波义尔温度 (C) 临界温度 (D) 与外压有关
- 2、1mol 单原子分子理想气体，由始态 $P_1=2\text{atm}$, $T_1=273\text{K}$ 沿着 $P/V=\text{常数}$ 的途径可逆变化到终态压力为 4atm ，则 ΔH 为：()
(A) 17.02kJ (B) -10.2kJ (C) -17.02kJ (D) 10.2kJ
- 3、在 100°C , 1atm 下，1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 液体全部向真空蒸发为 100°C ， 1atm 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，该过程：()
(A) $\Delta G < 0$, 不可逆； (B) $\Delta G = 0$, 不可逆
(C) $\Delta G > 0$, 不可逆； (D) $\Delta G = 0$, 可逆
- 4、在绝热体积恒定的容器中发生一化学反应，使容器温度、压力均增加，则过程的()
(A) $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$ ； (B) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ ；
(C) $\Delta F < 0$, $\Delta S > 0$ ； (D) $\Delta F < 0$, $\Delta U > 0$ ；
- 5、讨论两组分非理想溶液中组分 B 的热力学性质活度 a_B ，浓度 x_B ，下列说法正确的是：()
(A) $a_B = x_B$ (B) a_B 与 x_B 无关
(C) $a_B = f(T, P, x_B)$ ，且与标准态的选择无关；
(D) $a_B = f(T, P, x_B)$ ，且与标准态的选择有关。

6、向二组分固-液体系相图（图1）的区域2体系中投入一定量的晶体A（s），发生的现象是：（ ）

- (A) 该晶体A（s）很快熔化，溶液浓度改变；
 (B) 该晶体A（s）不变化，溶液浓度改变；
 (C) 该晶体A（s）很快熔化，物系点左移；
 (D) 该晶体A（s）不变化，物系点左移；



7、对于 $N_2+3H_2=2NH_3$ 反应体系,当作为理想气体或实际气体处理时,（ ）

- (A) K_p 相同 (B) K_x 相同 (C) K_c 相同 (D) $\Delta_r G_m^\ominus$ 相同

8、在 880°C 时, 反应 (1) $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 平衡时测定 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压为 P_{CO_2} , 若反应为 (2) $2\text{CaCO}_3(\text{s}) = 2\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$, 则 ()

- (A) $K_{p,1}^\ominus = \frac{1}{2} K_{p,2}^\ominus = P_{\text{CO}_2}$; (B) $(K_{p,1}^\ominus)^{\frac{1}{2}} = K_{p,2}^\ominus = P_{\text{CO}_2}$

(C) $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = \frac{1}{2} \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\ominus}$;

(D) $(\Delta_r G_{m,1}^\ominus)^{\frac{1}{2}} = \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\ominus}$;

9、对离域子体系和定域子体系, 其热力学函数与配分函数的关系相同的函数是: ()

- (A) U, G, S ; (B) U, H, C_v
 (C) U, S, C_v ; (D) F, S, U ;

10、. 电池反应中,当各反应物及产物达到平衡时电池电动势()

- (A) E^\ominus 等于零; (B) $E^\ominus = E$;

(C) $E^\ominus = \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$; (D) $E = \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$

11、在恒温恒压下可逆电池的充放电过程中, ΔH 和 Q 的大小关系是: ()

- (A) $\Delta H = Q$; (B) $\Delta H < Q$; (C) $\Delta H > Q$; (D) 关系不一定

12、反应速率常数随温度变化的阿仑尼乌斯经验公式适用于()

(A)基元反应； (B) 基元反应和大部分基元反应；

(C)可逆反应； (D)所有化学反应

13、反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{1} B \\ \xrightarrow{2} D \end{cases}$ ，已知反应 1 的活化能 $E_{a,1}$ 大于反应 2 的活化能 $E_{a,2}$ ，

以下措施中那一种不能改变获得 B 和 D 的比例。()

(A)提高反应温度； (B)延长反应时间；

(C)加入适当的催化剂； (D)降低反应温度。

14、等温等压下，将一定量的水由一个大球分散为许多小水滴时，以下的物理量中保持不变的是：()

(A)比表面； (B)表面张力；

(C)液面上的附加压力； (D)饱和蒸气压。

15、溶胶的基本特征之一是()

(A) 热力学上和动力学上皆属不稳定体系；

(B) 热力学上和动力学上皆属稳定体系；

(C) 热力学上稳定、动力学上不稳定体系；

(D) 热力学上不稳定、动力学上稳定体系。

二、填空题：(每小题 3 分，共 15 分)

1、已知 289K 时 $H_2O(g)$ 的标准摩尔生成焓为 $-241.8kJ \cdot mol^{-1}$ ，水的汽化热为 $44 kJ \cdot mol^{-1}$ ，则 289K 时 $H_2(g)$ 的标准摩尔燃烧焓为 ① $kJ \cdot mol^{-1}$ ；

2、实际气体节流膨胀其 ΔS 为 ② J ；

3、 Na_2CO_3 和 H_2O 可形成三种水合物： $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ； $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ ；

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ；该体系的独立组分数是 ③，在恒压下最多有 ④ 相平衡共存。

4、离子独立移动定律适用于 ⑤ 溶液。

5、某放射性同位素的半衰期为 50 年，经 100 年后，其放射性为初始的 ⑥；

三、判断题：(对者打“√”，错者打“×”，每小题3分，共15分)

1、在等温等压条件下， $\Delta G > 0$ 的过程一定不能进行。： ()

2、 $E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^\circ$ 一式只表示 E° 与 K_a° 数值上满足的关系，而不是表示状态上一致的关系： ()

3、某反应的活化能为 E_a ，在温度 T 时，温度每升高 1K，反应速率常数增加的分数为 $\frac{E_a}{RT^2}$ ： ()

4、定压下，固溶体的熔点与纯固体一样是固定的，与固溶体的组成无关。 ()

5、若天空云层中大小水滴发生变化时，一定是大水滴变大，小水滴变小。 ()

四、计算题 (每小题15分，共60分)

1、298K 时，正辛烷 (C_8H_{18} , g) 的标准燃烧焓是 $-5512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，二氧化碳 (g) 和液态水的标准生成焓分别是 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，正辛烷 (g)、氢气和石墨的标准熵值分别为 463.7 、 130.6 和 $5.694 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设正辛烷 (g) 和氢气是理想气体。

(1) 试求 298K 下，正辛烷 (C_8H_{18} , g) 生成反应的平衡常数 K_p° 。

(2) 298K 时，增大压力对提高正辛烷产率是否有利？平衡常数 K_p° 是否改变？为什么？

(3) 在 P° 压力时，升高温度对提高正辛烷产率是否有利？平衡常数 K_p° 如何改变？为什么？(设正辛烷 (C_8H_{18} , g) 生成反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$)

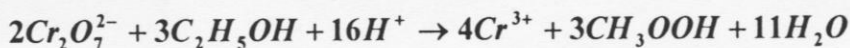
2、下列电极在 298K 时的标准电极电势和其温度系数分别为：

电极反应	$\varphi^\circ (V)$	$\left(\frac{\partial \varphi^\circ}{\partial T}\right)_p (V \cdot K^{-1})$
① $Cu^+ + e^- = Cu(s)$	0.521	-5.8×10^{-4}
② $Cu(NH_3)_2^+ + e^- = Cu(s) + 2NH_3(g)$	-0.11	0.0030
③ $Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$	0.337	

- (1) 计算反应 $\text{Cu}(s) + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ 在 298K 的平衡常数 K_a^\ominus 。
- (2) 在 298K 时把过量铜粉加到 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ 的溶液中, 达平衡时 Cu^+ 的浓度为若干?(设活度系数均等于 1)。
- (3) 电池: $\text{Cu} | \text{Cu}^+ || \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$ 和 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$ 对应的电池反应是否相同? 若两电池反应相同时对应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是否相同? K_a^\ominus 是否相同? E^\ominus 是否相同?
- (4) 计算反应 $\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3(g) = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 Q_R 。

提示:
$$\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(\varphi_{\text{右}}^\ominus - \varphi_{\text{左}}^\ominus)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi_{\text{右}}^\ominus}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \varphi_{\text{左}}^\ominus}{\partial T}\right)_p$$

- 3、在一次呼吸测醉分析中, 取 50 cm^3 人的呼吸样品鼓泡通过重铬酸盐溶液。由于乙醇的还原作用产生了 $3.30 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 的 Cr^{3+} , 反应为:



重铬酸盐的消耗可用分光光度法测定, 法律上规定血液中的乙醇含量超过 0.050%(质量百分数)便算酒醉, 请确定此人是否是法定的酒醉。已知在 36.9 °C 时, 含有 0.45% 乙醇的血液上面的乙醇的分压为 $1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。设乙醇在血液中的溶解服从亨利定律。(亨利定律也可写为 $P_B = K w_B \%$, $w_B \%$ 为质量百分数; 视气体均遵从理想气体状态方程)

- 4、一氧化氮氧化的机理为:



试用下列两种情况推导出用生成物 NO_2 表示的反应的速率方程。

- (1) 设中间产物 N_2O_2 非常活泼。
- (2) 设反应①中正逆反应的活化能都很小, 而反应②的活化能很大。

五、证明题 (15 分)

对于状态方程为 $PV_m = RT + bP$ (b 为大于零的常数) 的气体, 证明:

$$1\text{mol 该气体在等温过程中的 } \Delta S = R \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b}$$