

广西民族大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

(所有试题答案必须写在答题纸上, 答案写在试卷上无效)

学科专业: 应用化学

研究方向: 本专业各方向

考试科目: 物理化学

试卷代号: A 卷

下列一些基本常数供解题时参考:

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; 玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$;

光速 $c = 299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; 摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 法拉第常数 $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

说明: 1. 本试卷规定: 系统对环境做功 $W < 0$, 环境对系统做功 $W > 0$ 。 2. 可以使用计算器

一、选择题(共 30 分, 每小题 1 分。选择一个正确答案)

- 实际气体经节流膨胀后, 有 ()
A. $\mu_{J-T} > 0, \Delta T > 0$ B. $\mu_{J-T} > 0, \Delta T < 0$ C. $\mu_{J-T} < 0, \Delta T = 0$ D. $\mu_{J-T} < 0, \Delta T < 0$
- 玻尔兹曼分布 ()
A. 是最概然分布, 但不是平衡分布 B. 是平衡分布, 但不是最概然分布
C. 既是最概然分布, 又是平衡分布 D. 既不是最概然分布, 也不是平衡分布
- 在隔离系统内 ()
A. 热力学能守恒, 焓守恒 B. 热力学能不一定守恒, 焓守恒
C. 热力学能守恒, 焓不一定守恒 D. 热力学能、焓均不一定守恒
- 一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行, 有关的熵变为 ()
A. $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} < 0$ B. $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$
C. $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} = 0$ D. $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$
- 理想液态混合物的混合性质是 ()
A. $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}S > 0, \Delta_{\text{mix}}G < 0$ B. $\Delta_{\text{mix}}V < 0, \Delta_{\text{mix}}H < 0, \Delta_{\text{mix}}S < 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$
C. $\Delta_{\text{mix}}V > 0, \Delta_{\text{mix}}H > 0, \Delta_{\text{mix}}S = 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$ D. $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}S < 0, \Delta_{\text{mix}}G > 0$
- 已知环己烷、醋酸、萘和樟脑的凝固点降低常数 k_f 分别为 20.2、9.3、6.9 和 39.7 $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。今有一未知物能在上述 4 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
- 在 298.15K 和 101.325kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是 ()
A. H_2 B. CH_4 C. NO D. CO_2
- 光化反应的初级反应 $A + h\nu \Rightarrow \text{产物}$, 其反应速率应当 ()
A. 与反应物 A 和 $h\nu$ 有关 B. 与反应物 A 有关 C. 与反应物 A 无关
- 300K 时分布在 $J=1$ 转动能级上的分子数是 $J=0$ 能级上的 $e^{-0.1}$ 倍, 则分子转动特征温度是 ()
A. 10K B. 30K C. 15K D. 300K
- 甲、乙、丙三个小孩共吃一支冰棍, 三人约定: (1)各吃质量的三分之一; (2)只准吸, 不准咬; (3)按年龄由小到大的顺序先后吃。结果, 乙认为这支冰棍没有放糖, 甲认为这冰棍非常甜, 丙认为他俩看法太绝对化, 这三人的年龄大小是 ()
A. 甲最大, 乙最小 B. 甲最小, 乙最大 C. 丙最大, 甲最小 D. 丙最小, 乙最大
- 组分 A(高沸点) 与组分 B(低沸点) 形成完全互溶的二组分系统, 在一定温度下, 向纯 B 中加入少量的 A, 系统蒸汽压力增大, 则此系统为 ()
A. 有最高恒沸点的系统 B. 不具有恒沸点的系统
C. 无法判断有无恒沸点 D. 有最低恒沸点的系统

12. 在刚性密闭容器中, 理想气体反应 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons Y(g)$ 达平衡, 若在定温下加入一定量的惰性气体, 平衡 ()
A. 不移动 B. 向左移动 C. 向右移动 D. 无法确定
13. 某反应 $A \longrightarrow Y$, 如果反应物 A 的浓度减少一半, 它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
14. 能量零点的不同选择对热力学量不产生影响的是 ()
A. S, C_V B. U, H, G C. U, H, S, C_V D. S, F, G
15. 碘的三相点为 115°C 和 12 kPa , 这意味着液态碘 ()
A. 比固态碘密度大 B. 在 115°C 以上不能存在
C. 在 p^θ 压力下不能存在 D. 不能有低于 12 kPa 的蒸汽压
16. 催化剂的作用不包括 ()
A. 改变活化能 B. 改变反应途径 C. 改变产物选择性 D. 改变反应平衡
17. 当表面活性物质加入溶剂中后, 所产生的结果是(σ 为表面张力) ()
A. $(d\sigma/dc) > 0$, 负吸附 B. $(d\sigma/dc) < 0$, 正吸附
C. $(d\sigma/dc) > 0$, 正吸附 D. $(d\sigma/dc) < 0$, 负吸附
18. 实验室里为测定由电极 $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{aq})$ 及 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{aq})$ 组成的电池的电动势, 下列哪一项是不能采用的? ()
A. 电位计 B. 标准电池 C. 饱和的 KCl 盐桥 D. 直流检流计
19. 一个烧杯中, 盛有某种溶胶 $20 \times 10^{-6}\text{ m}^3$, 如使其聚沉, 至少需浓度为 $1000\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 NaCl 溶液 $20 \times 10^{-6}\text{ m}^3$, 或浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 溶液 $100 \times 10^{-6}\text{ m}^3$, 由这些数据得出的结论是 ()
A. 溶胶带正电, NaCl 的聚沉值比 Na_2SO_4 的聚沉值大
B. 溶胶带正电, NaCl 的聚沉值比 Na_2SO_4 的聚沉值小
C. 溶胶带负电, NaCl 的聚沉值比 Na_2SO_4 的聚沉值大
D. 溶胶带正电, NaCl 的聚沉能力比 Na_2SO_4 的聚沉能力强
20. Lindemann 单分子反应机理是假定多原子分子被振动激发后 ()
A. 立即分解 B. 有一时滞 C. 发出辐射 D. 引发链反应
21. 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 ()
A. 减小 B. 不变 C. 不确定 D. 增大
22. 在电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325\text{ kPa}) | \text{HCl}(1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) || \text{CuSO}_4(0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{Cu}$ 的右边分别加入下面四种溶液, 其中能使电动势增大的是 ()
A. $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ B. $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}$
C. $0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ CuSO}_4$ D. $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
23. $pV^\gamma = \text{Const}(\gamma = C_{p,m}/C_{v,m})$ 适用的条件是 ()
A. 绝热过程 B. 理想气体绝热过程 C. 理想气体绝热可逆过程 D. 绝热可逆过程
24. 在 25°C 时, $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 糖水的渗透压为 Π_1 , $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 食盐水的渗透压为 Π_2 , 则 ()
A. $\Pi_1 > \Pi_2$ B. $\Pi_1 = \Pi_2$ C. $\Pi_1 < \Pi_2$ D. 无法确定
25. 下列对物质临界点性质的描述哪一个错误的? ()
A. 液相摩尔体积与气相摩尔体积相等 B. 液相与气相的临界面消失
C. 汽化热为零 D. 固、液、气三相共存
26. 溶胶与大分子溶液的相同点是 ()
A. 动力学稳定体系 B. 热力学稳定体系 C. 热力学不稳定体系 D. 动力学不稳定体系

27. 水平放置的毛细管内装有普通不润湿性液体, 当将毛细管右端用冰块冷却时, 管内液体将 ()
A. 向右移动 B. 不移动 C. 左右来回移动 D. 向左移动
28. 对于只作膨胀功的封闭体系, $(\partial G / \partial T)_p$ 的值为 ()
A. 大于零 B. 小于零 C. 等于零 D. 不能确定
29. 在 300K 时, 如果分子 A 和 B 要经过每一千万次碰撞才能发生一次反应, 这个反应的临界能将是 ()
A. $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ C. $40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $-15.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
30. 理想气体定温自由膨胀过程其 ()
A. $Q > 0$ B. $W < 0$ C. $\Delta U < 0$ D. $\Delta H = 0$

二、简答题(共 30 分)

1. 解释笼效应和分子遭遇的含义。(4 分)
2. 举例说明阴离子表面活性剂的分子结构特征, 解释表面活性剂的 HLB 值, 说明其实际用途。(6 分)
3. 对于纯物质的均相流体, 有 $(\partial T / \partial p)_S = [T(\partial V / \partial T)_p] / C_p$ 。据此判断在 273.15~277.15K 之间, 将液体水绝热可逆压缩, 水的温度是升高还是降低? 说明理由。(4 分)
4. 温度升高时, 反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_{-1}]{k_1, E_1} B$ 的正、逆反应速率都增大, 为什么反应的平衡常数 K 还会随温度而改变? (4 分)
5. 在两个充有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的容器之间是一个 AgCl 多孔塞, 塞中充满了 KCl 溶液, 在多孔塞的两侧放两个电极, 并接在直流电源上, 通电后溶液将向哪个方向移动? 如果用 AgNO_3 溶液代替 KCl 溶液, 溶液流动的方向会不会改变? (6 分)
6. 简述对消法测定电池电动势的原理。(6 分)

三、(12 分)

在 200~400 K, 反应 $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$ 的标准平衡常数与温度的关系为

$$\lg K^\theta = 16.2 - \frac{9127}{T / \text{K}}$$

- (1) 计算 300 K 时, 反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 。
- (2) 在 300 K 时, 若反应开始只有 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 放在一真空容器中, 求平衡时 HCl(g) 分压。
- (3) 求(2)中反应平衡系统的自由度。

四、(12 分)

由电池反应: $\text{Zn(s)} + 2\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2(0.55 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + 2\text{Ag(s)}$

代表的电池, 在 273K 时的电动势为 1.015V, 电动势温度系数为: $(\partial E / \partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
试计算:

- (1) 298K 时上述反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 。
- (2) 298K 时上述反应的反应进度变化为 1 mol, 电池可逆工作时吸的热量。
- (3) 计算 298K 时上述反应中 ZnCl_2 溶液($0.55 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的离子平均活度系数 γ_{\pm} 。

已知: 298K 时, $\varphi^\theta(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.22 \text{ V}$, $\varphi^\theta(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76 \text{ V}$ 。

五、(15 分)

1 mol 理想气体从 300 K, 1000 kPa 反抗恒定的 200 kPa 外压绝热膨胀达平衡。求此过程的 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

已知：该气体 $C_{V,m} = 1.5 R$, 始态 $S_1 = 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

六、(12 分)

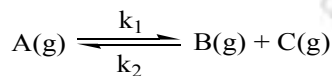
实验发现 CdTiO_3 与 LaNbO_4 各有两种变体 α 及 β 晶体, 转变温度分别为 1233 K 和 883 K, 并能生成一稳定化合物, 组成为 $\text{CdTiO}_3 \cdot \text{LaNbO}_4$ 。

(1) 画相图, 并标明各相区的相态。

(2) 画出体系组成为 $\text{CdTiO}_3 \cdot \text{LaNbO}_4$, 温度从 1300 K 降至 800 K 时的步冷曲线。

七、(10 分)

某一气相反应



已知在 298 K 时, $k_1 = 0.21 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 当温度升至 310 K 时, k_1 和 k_2 值均增加 1 倍, 试求:

(1) 298 K 时的平衡常数 K_p^\ominus 。

(2) 正、逆反应的实验活化能。

(3) 反应的 $\Delta_r H_m$ 。

(4) 在 298 K 时, A 的起始压力为 101.32 kPa, 若使总压力达到 151.99 kPa, 问需时若干?

八、(15 分)

在 298 K 时, 水的表面张力为 $\sigma = 71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $(\partial \sigma / \partial T)_{p,A} = -0.15 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 试计算在 298 K, 101.325 kPa 下可逆地增大 2 cm^2 表面时的表面功 W_r' 及 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 和 Q_r 。

九、(14 分)

在 300 K 时, 液态 A 的蒸汽压为 37.33 kPa, 液态 B 的蒸汽压为 22.66 kPa。当 2 mol A 和 2 mol B 混合后, 液面上蒸气的压力为 50.66 kPa, 在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60。假定蒸气为理想气体。

(1) 求溶液中 A 和 B 的活度。

(2) 求在溶液中 A 和 B 的活度系数。

(3) 求 $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

(4) 若溶液是理想溶液, 则 $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$ 的值为多少?