

## 广西民族大学 2008 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)

专业名称: 应用化学

研究方向: 本专业各方向

考试科目: 831 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  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

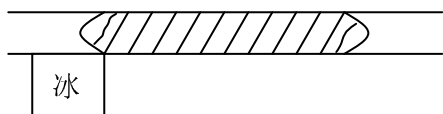
说明: 1. 本试卷规定: 系统对环境做功  $W < 0$ , 环境对系统做功  $W > 0$ 。 2. 可以使用计算器

### 一、单项选择题(共 50 分, 每小题 2 分)

- 恒压下纯物质当温度升高时其 Gibbs 自由能将 ( )  
A. 上升      B. 下降      C. 不变      D. 无法确定
- 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是 ( )  
A. 转动能 > 振动能 > 平动能      B. 平动能 > 转动能 > 振动能  
C. 振动能 > 平动能 > 转动能      D. 振动能 > 转动能 > 平动能
- 对  $\zeta$  电势 (电动电势) 的描述错误的是 ( )  
A.  $\zeta$  电势表示了胶粒溶剂化层界面到均匀相间的电势差  
B.  $\zeta$  电势的值易随少量外加电解质而变化  
C.  $\zeta$  电势的绝对值总是大于热力学电势  
D.  $\zeta$  电势一般不等于扩散电势
- $\Delta H = Q_p$  一式适用的过程是 ( )  
A. 理想气体从  $10 p^\theta$  反抗恒外压  $1 p^\theta$  膨胀到终点  
B. 273 K,  $p^\theta$  下的冰融化成水  
C. 等温、等压下电解  $\text{CuSO}_4$  水溶液  
D. 气体从  $T_1, p_1$  可逆变化到  $T_2, p_2$
- 对于理想液态混合物, 则 ( )  
A.  $\Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}S = 0$       B.  $\Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$   
C.  $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}H = 0$       D.  $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}S = 0$
- 恒温恒压下, 将一液体分散成小颗粒液滴, 该过程液体的熵值将 ( )  
A. 增大      B. 减小      C. 不变      D. 无法判断
- 在 298 K, 以下电解质溶液的物质的量浓度相同时, 电解质的离子平均活度系数最大的是 ( )  
A.  $\text{MgSO}_4$       B.  $\text{MgCl}_2$       C.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$       D.  $\text{NaCl}$
- 关于光化学反应的特点, 以下说法正确的是 ( )  
A. 具有良好的选择性      B. 无需活化能      C. 温度系数小      D.  $\Delta_r G_m > 0$  的反应也能发生

9. 某反应, 当反应物反应掉  $5/9$  所需的时间是它反应掉  $1/3$  所需时间的 2 倍, 则该反应是 ( )
- A. 零级反应      B. 二级反应      C. 一级反应      D.  $3/2$  级反应
10. 在简单碰撞理论中, 有效碰撞的定义是 ( )
- 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. 互撞分子的内部动能超过  $E_c$       D. 互撞分子连心线上的相对动能超过  $E_c$
11. 在  $H_3AsO_3$  的稀溶液中, 通入过量的  $H_2S$  气体, 生成  $As_2S_3$  溶胶。用下列物质聚沉, 其聚沉值大小顺序是 ( )
- A.  $Al(NO_3)_3 > MgSO_4 > K_3Fe(CN)_6$       B.  $MgSO_4 > K_3Fe(CN)_6 > Al(NO_3)_3$   
C.  $K_3Fe(CN)_6 > MgSO_4 > Al(NO_3)_3$       D.  $MgSO_4 > Al(NO_3)_3 > K_3Fe(CN)_6$
12. 298 K, 当  $H_2SO_4$  溶液的质量摩尔浓度从  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  增加到  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 其电导率  $\kappa$  和摩尔电导率  $\Lambda_m$  的变化将 ( )
- A.  $\kappa$  减小,  $\Lambda_m$  增加      B.  $\kappa$  增加,  $\Lambda_m$  减小      C.  $\kappa$  减小,  $\Lambda_m$  减小      D.  $\kappa$  增加,  $\Lambda_m$  增加
13. 二元合金处于低共熔温度时的自由度  $f$  为 ( )
- A. 0      B. 1      C. 2      D. 3
14. 对于不做非体积功的封闭系统, 下列关系式中不正确的是 ( )
- A.  $(\partial H/\partial S)_p = T$       B.  $(\partial A/\partial T)_V = -S$       C.  $(\partial H/\partial p)_S = V$       D.  $(\partial U/\partial V)_S = p$
15. 某一固体在  $25^\circ\text{C}$  和  $101.325 \text{ kPa}$  压力下升华, 这意味着 ( )
- A. 固体比液体密度大      B. 三相点压力大于  $101.325 \text{ kPa}$   
C. 三相点温度小于  $25^\circ\text{C}$       D. 三相点压力小于  $101.325 \text{ kPa}$
16. 273 K,  $2 \times 101.325 \text{ kPa}$  时, 水的化学势 ( ) 冰的化学势
- A. 低于      B. 高于      C. 等于      D. 不可比较
17. 当表面活性物质加入溶剂中后, 所产生的结果是 ( )
- A.  $(dy/da) < 0$ , 负吸附      B.  $(dy/da) < 0$ , 正吸附  
C.  $(dy/da) > 0$ , 正吸附      D.  $(dy/da) > 0$ , 正吸附
18. 实验室里为测定由电极  $Ag | AgNO_3(aq)$  及  $Ag | AgCl | KCl(aq)$  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. 在  $25^\circ\text{C}$  时,  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  糖水的渗透压为  $\Pi_1$ ,  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  食盐水的渗透压为  $\Pi_2$ , 则 ( )
- A.  $\Pi_1 > \Pi_2$       B.  $\Pi_1 = \Pi_2$       C.  $\Pi_1 < \Pi_2$       D. 无法确定
20. Langmuir 吸附等温式满足的条件下, 下列不恰当的是 ( )
- A. 固体表面是均匀的      B. 吸附质分子之间相互作用可忽略不计  
C. 吸附热不随吸附量改变      D. 吸附是多分子层的
21. 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

22. 如图中的毛细管内装有普通不润湿性液体, 当将毛细管左端用冰块冷却时, 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

23. 如果规定标准氢电极的电极电势为 1 V, 则可逆电极的电极电势  $\varphi^\ominus$  值和电池的电动势  $E^\ominus$  值将发生的变化为

( )

- A.  $\varphi^\ominus$  和  $E^\ominus$  值各增加 1 V      B.  $\varphi^\ominus$  和  $E^\ominus$  值各减小 1 V  
C.  $E^\ominus$  不变,  $\varphi^\ominus$  增加 1 V      D.  $E^\ominus$  不变,  $\varphi^\ominus$  减小 1 V

24. 已知  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s})$ , 反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为正,  $\Delta_r S_m^\ominus$  为正 (设  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  不随温度而变化), 欲使反应正向进行, 则一定

( )

- A. 低温有利      B. 与温度无关      C. 与压力有关      D. 高温有利

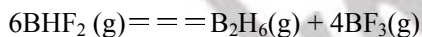
25. 水溶液中氢和氢氧根离子的电淌度特别大, 究其原因, 下述分析正确的是

( )

- A. 发生电子传导      B. 发生质子传导      C. 离子荷质比大      D. 离子水化半径小

## 二、(14 分)

纯  $\text{BHF}_2$  被引入 292 K 恒容的容器中, 发生下列反应:



不论起始压力如何, 发现 1 h 后, 反应物都分解 8%。求:

- (1) 反应级数;
- (2) 反应的速率常数;
- (3) 当起始压力为 100 kPa 时, 求 2 h 后容器中的总压力。

## 三、(14 分)

电池:  $\text{Cd}(\text{s}) | \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) | \text{NaOH}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{Pt}(\text{s})$ , 在 298 K 时电动势  $E = 0.000 \text{ V}$ ,

$$(\partial E / \partial T)_p = 0.002 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0.403 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{H}_2 / \text{OH}^-) = -0.83 \text{ V}.$$

- (1) 写出两电极反应和电池反应;
- (2) 求电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;
- (3) 求  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$  的溶度积常数  $K_{\text{sp}}$ 。

## 四、(14 分)

在标准压力 100 kPa 和 373 K 时, 把 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  可逆压缩为液体, 计算该过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。已知: 该条件下水的蒸发热为  $2258 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水蒸气视为理想气体。

五、(10分)

(1) 请简要回答胶体系统的主要特征是什么? 胶体系统能在一定程度上稳定存在的主要原因是什么?

(2) 反应  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + 2\text{KSCN}$ , 在  $\text{K}_2\text{SO}_4$  稍过量的情况下生成  $\text{BaSO}_4$  溶胶, 请写出  $\text{BaSO}_4$  溶胶的胶团结构表示式。

六、(15分)

$\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  所组成的二组分体系。在 252 K 时有一个低共熔点。此时, 冰、 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和浓度为 22.3% (质量分数) 的  $\text{NaCl}$  水溶液平衡共存。在 264 K 时不稳定化合物( $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )分解, 生成无水  $\text{NaCl}$  和 27% 的  $\text{NaCl}$  水溶液。已知不稳定化合物  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{NaCl}$  的质量分数为 61.9%; 无水  $\text{NaCl}$  在水中的溶解度受温度的影响不大(当温度升高时, 溶解度略有增加)。

(1) 试绘出相图, 并指出各部分存在的相态和自由度;

(2) 若有 1000g 28% 的  $\text{NaCl}$  溶液, 由 433 K 冷到 263 K, 问此过程中最多能分离出多少纯  $\text{NaCl}$ ?

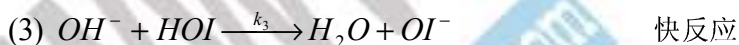
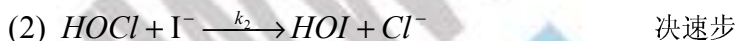
(3) 以海水(含 2.5%  $\text{NaCl}$ )制取淡水, 问冷到何温度时析出淡水最多?

七、(15分)

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

八、(10分)

反应  $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{OI}^- + \text{Cl}^-$  的可能机理如下:



试推导出反应的速率方程, 并求出表观活化能与各基元反应活化能之间的关系。

九、(8分)

从实验测得乙烯的蒸汽压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{P_a} = -\frac{1921\text{K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5 K 时的摩尔蒸发焓变。