

**2009 年硕士研究生入学考试初试**  
**广西民族大学自命题科目试题**

(试卷代号: A 卷)

科目代码: 831

科目名称: 物理化学

适用学科专业: 应用化学

研究方向: 本专业各方向

命题教师签名:

**考生须知**

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试题册上无效。
2. 答题时一律使用蓝、黑色墨水笔作答, 用其它笔答题不给分。
3. 交卷时, 请配合监考人员验收, 并请监考人员在准考证相应位置签字 (作为考生交卷的凭证)。否则, 产生的一切后果由考生自负。

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  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

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  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

分子量: Na:  $23.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; K:  $39.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

**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 (每小题 2 分, 共 24 小题, 共 48 分)

- 水不能润湿荷叶表面, 接触角大于  $90^\circ$ , 当水中加入皂素以后, 接触角将 ( )  
a. 变大      b. 变小      c. 不变      d. 无法确定
- 实际气体经节流膨胀后 ( )  
a.  $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$       b.  $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$   
c.  $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$       d.  $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$
- 一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B, 静置足够长时间后发现 ( )  
a. A 杯水减少, B 杯水满后不再变化      b. B 杯水减少, A 杯水满后不再变化  
c. A 杯水减少至空杯, B 杯水满后溢出      d. B 杯水减少至空杯, A 杯水满后溢出
- 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是 ( )  
a. 振动能 > 转动能 > 平动能      b. 振动能 > 平动能 > 转动能  
c. 平动能 > 振动能 > 转动能      d. 转动能 > 平动能 > 振动能
- 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
- 理想液态混合物的混合性质是 ( )  
a.  $\Delta_{mix}V = 0, \Delta_{mix}H = 0, \Delta_{mix}S < 0, \Delta_{mix}G > 0$       b.  $\Delta_{mix}V < 0, \Delta_{mix}H < 0, \Delta_{mix}S < 0, \Delta_{mix}G = 0$   
c.  $\Delta_{mix}V > 0, \Delta_{mix}H > 0, \Delta_{mix}S = 0, \Delta_{mix}G = 0$       d.  $\Delta_{mix}V = 0, \Delta_{mix}H = 0, \Delta_{mix}S > 0, \Delta_{mix}G < 0$
- 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
- 某等容反应的热效应为  $Q_V = 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则反应的实验活化能  $E_a$  值为 ( )  
a.  $E_a \geq 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       b.  $E_a < 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       c.  $E_a = -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       d. 无法确定
- 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当加入合适的催化剂后, 反应速率提高 10 倍, 其平衡转化率将 ( )  
a. 大于 25%      b. 小于 25%      c. 不变      d. 不确定

10. 在 298 K 和 100 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是 ( )  
a.  $H_2$       b.  $CH_4$       c.  $NO$       d.  $CO_2$
11. 能引起化学反应的光谱, 其波长一般落在的范围是 ( )  
a. 150 ~ 800 nm      b. 远红外区      c. X 射线  $5 \sim 10^{-4}$  nm      d. 微波及无线电波区
12. 从多孔硅胶的强烈吸水性能说明在多孔硅胶吸水过程中, 自由水分子与吸附在硅胶表面的水分子比较, 化学势高低为 ( )  
a. 前者低      b. 前者高      c. 相等      d. 无法比较
13. 在下列几种水中, 哪一种水的表面张力最大 ( )  
a. 雨水      b. 长江水      c. 海水      d. 井水
14. 在 298 K 和标准压力下,  $KNO_3$  水溶液的浓度由  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  增大到  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 该水溶液的摩尔电导率将 ( )  
a. 增加      b. 减少      c. 不变      d. 不确定
15. 混合等体积的浓度为  $0.09 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $KCl$  和浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $AgNO_3$  溶液, 在所形成的溶胶中分别加入浓度相同的 (1)  $MgSO_4$ , (2)  $AlCl_3$  和 (3)  $Na_3PO_4$  电解质溶液, 三者聚沉能力大小的次序为 ( )  
a. (1) > (2) > (3)      b. (2) > (1) > (3)  
c. (3) > (2) > (1)      d. (3) > (1) > (2)
16. 在 273 ~ 277 K 的温度区间内, 对  $H_2O(l)$  进行绝热可逆压缩,  $H_2O(l)$  的温度将 ( )  
a. 不变      b. 上升      c. 下降      d. 不能确定
17. 硫酸与水可以形成三种稳定的水合物, 即  $H_2SO_4(s) \cdot H_2O$ 、 $H_2SO_4(s) \cdot 2H_2O$  和  $H_2SO_4(s) \cdot 3H_2O$ 。在标准压力下, 与硫酸水溶液和冰能平衡共存的硫酸水合物的最大数目为 ( )  
a. 1 种      b. 2 种      c. 3 种      d. 不能确定
18. 某化学反应的表观速率常数为  $k = 2k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$ , 则表观活化能  $E_a$  与基元反应活化能之间的关系为 ( )  
a.  $E_a = 2E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - 2E_4)$       b.  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$   
c.  $E_a = E_2 + E_1 - E_4$       d.  $E_a = E_2 \times \left( \frac{E_1}{2E_4} \right)^{1/2}$
19. 化学反应等温式为  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p$ , 当选用不同的标准态时,  $\Delta_r G_m^\ominus$  的值会改变, 则  $\Delta_r G_m$  和  $Q_p$  的值将 ( )  
a.  $\Delta_r G_m$  不变,  $Q_p$  改变      b.  $\Delta_r G_m$  和  $Q_p$  都改变  
c.  $\Delta_r G_m$  改变,  $Q_p$  不变      d.  $\Delta_r G_m$  和  $Q_p$  都不变
20. 用对消法测定由电极  $Ag(s) | AgNO_3(aq)$  和电极  $Ag(s) | AgCl(s) | KCl(aq)$  组成的电池的电动势, 下

列项中不能采用的是 ( )

- a. 电位计      b. 饱和 KCl 盐桥      c. 标准电池      d. 直流检流计

21. 某实际气体的状态方程为  $pV_m = RT + ap$ , 式中  $a$  是大于零的常数。当该气体进行绝热真空膨胀后, 气体的温度将 ( )

- a. 上升      b. 下降      c. 不变      d. 不能确定

22. 1 mol van der waals 气体的  $(\partial S/\partial V)_T$  应等于 ( )

- a. 0      b.  $R/V_m$       c.  $R/(V_m - b)$       d.  $-R/(V_m - b)$

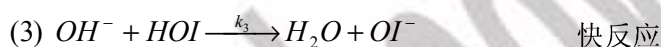
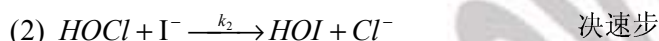
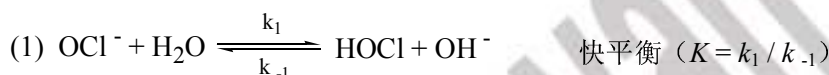
23. 对大多数液体其表面张力随温度的变化率  $d\gamma/dT$  是 ( )

- a.  $\frac{d\gamma}{dT} < 0$       b.  $\frac{d\gamma}{dT} > 0$       c.  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$       d. 无一定变化规律

24. 称为催化剂毒物的主要行为是 ( )

- a. 和反应物之一发生化学反应      b. 增加逆反应的速率  
c. 使产物变得不活泼      d. 占据催化剂的活性中心

二、(12 分) 反应  $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{OI}^- + \text{Cl}^-$  的可能机理如下:



(a) 试用平衡态近似法推导出反应的速率方程;

(b) 建立该催化反应的速率常数  $k_{\text{cat}}$  与 pH 的关系。

三、(10 分) 已知金属 Na(s) 的熔点为 372.7 K, K(s) 的熔点为 336.9 K, 两者在液态可以完全互溶, 而在固态完全不互溶。Na(s) 与 K(s) 可以形成一个不稳定化合物  $\text{Na}_2\text{K(s)}$ , 该化合物在 280 K 分解成 Na(s) 和含 K 的摩尔分数  $x_K = 0.42$  的熔液。K(s) 与  $\text{Na}_2\text{K(s)}$  的低共熔温度为 258 K, 低共熔混合物的组成  $x_K = 0.68$ 。

(1) 试画出 Na(s) 和 K(s) 的二元  $T-x$  图;

(2) 画出  $x_K = 0.38$  从 353 K 开始冷却的步冷曲线。

四、(14 分) 有 2 mol 理想气体, 从始态 300 K, 20 dm<sup>3</sup> 经等温真空膨胀至 50 dm<sup>3</sup>, 计算该过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。

五、(15 分) 在 250 ~ 400 K 温度范围内, 反应  $\text{A(s)} \rightleftharpoons \text{B(g)} + \text{C(g)}$  的标准摩尔 Gibbs 自由能变与温度的关系为:

$$\Delta_r G_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 174756.0 - 310.2 \times T/\text{K}$$

(1) 计算 300 K 时反应的  $K^\theta$ ;

(2) 在 300 K 时, 若反应开始只有 A 固体 (放在一真空容器内), 求平衡时 C(g) 的分压;

(3) 求 (2) 中平衡时体系的自由度。

六、(23 分) 电池  $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(0.56 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$  的电动势与温度的关系为:

$$E / \text{V} = 1.015 - 4.02 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298)$$

- (1) 写出电极反应和电池反应 (2 个电子得失);
- (2) 计算在 298 K, 上述电池反应的反应进度为 1 mol 时, 电池可逆放电的  $Q_R$ 、电功  $W_{f, \max}$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$  和  $\Delta_r S_m$ ;
- (3) 若已知  $0.56 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnCl}_2$  溶液的平均活度因子  $\gamma_{\pm} = 0.503$ , 求 298 K 时上述电池的标准电池电动势  $E^\theta$  和电池反应的标准平衡常数  $K_a^\theta$ 。

七、(18 分) 溴乙烷分解反应的活化能  $E_a = 229.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 650 K 时的速率常数  $k = 2.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

- (1) 求反应的指前因子 A;
- (2) 欲使此反应在 20.0 min 内完成 80 %, 问应将反应温度控制为多少?
- (3) 求该反应在 700 K 条件下完成 50 %所需的时间。

八、(10 分) 求反应  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$  在 800 K 时的平衡常数。

已知 800 K 时各物质的自由能函数为:

	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\left\{ \frac{G_m^\theta(T) - H_m^\theta(0\text{K})}{T} \right\} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	-130.5	-213.7	-197.6	-188.8
$\Delta H_m^\theta(0\text{K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-393.1	-113.5	-238.9