

广东工业大学

2011 攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目(代码)名称: (812) 物理化学

满分 150

(考生注意: 答卷封面需填写自己的准考证编号, 答完后连同本试题一并交回!)

一、单项选择题 (30 分, 每题 2 分)

- 1、在绝热体积恒定的容器内发生一化学反应, 容器的温度和压力均增加。此过程 ()
- (A) $\Delta U > 0$ $\Delta H > 0$; (B) $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$; (C) $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$; (D) $\Delta A < 0$ $\Delta U > 0$ 。
- 2、用相律和克拉佩龙方程分析水的相图所得出的下述结论中不正确的是 ()
- (A) 在每条曲线上, 自由度 $F=1$; (B) 在每个单相区, 自由度 $F=2$;
- (C) 在水的凝固点曲线上, $\Delta_{\text{相变}} H_m$ 和 ΔV_m 的正负号相反;
- (D) 在水的沸点曲线上任一点, 压力随温度的变化率都小于零。
- 3、影响沸点升高常数和凝固点降低常数值的主要因素是 ()
- (A) 溶剂本性; (B) 温度和压力;
- (C) 溶质本性; (D) 温度和溶剂本性。
- 4、增大压力能使平衡向生成物方向移动的反应是 ()
- (A) $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; (B) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$;
- (C) $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$; (D) $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 5、离子独立运动定律适用于 ()
- (A) 强电解质溶液; (B) 弱电解质溶液;
- (C) 无限稀电解质溶液; (D) 理想稀溶液。

6、298K 时, 有浓度均为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液, 其离子平均活度系数最大的是()

(A) NaCl; (B) CaCl_2 ; (C) CuSO_4 ; (D) LaCl_3 。

7、电解时, 在阳极上首先发生氧化作用而放电的是()。

(A) 标准还原电极电势最低者; (B) 极化电极电势最低者;
(C) 标准还原电极电势最高者; (D) 极化电极电势最高者。

8、对弯曲液面上的蒸气压的描述正确的是()

(A) 大于平面液体的蒸气压; (B) 小于平面液体的蒸气压;
(C) 大于或小于平面液体的蒸气压; (D) 都不对。

9、表面现象在自然界普遍存在, 但有些自然现象与表面现象并不密切相关, 例如()

(A) 气体在固体上的吸附; (B) 微小固体在溶剂中溶解;
(C) 微小液滴自动呈球形; (D) 不同浓度的蔗糖水溶液混合。

10、表面张力是物质的表面性质, 其值与很多因素有关, 但是它与下列因素无关()

(A) 温度; (B) 压力; (C) 组成; (D) 表面积。

11、气体在固体表面上发生等温吸附过程, 其熵如何变化()

(A) $\Delta S > 0$; (B) $\Delta S < 0$; (C) $\Delta S = 0$; (D) $\Delta S \geq 0$ 。

12、溶液表面的吸附现象和固体表面的吸附现象的明显区别是()

(A) 固体表面的吸附量大, 溶液表面的吸附量小;
(B) 溶液表面的吸附量大, 固体表面的吸附量小;
(C) 溶液表面可以产生负吸附, 固体表面不产生负吸附;
(D) 固体表面的吸附与压力有关, 溶液表面的吸附与压力无关。

13、某反应无论反应物初始浓度为多少,在相同时间和温度时,反应物消耗的浓度为定值,此反应是()

(A) 零级反应; (B) 一级反应; (C) 二级反应; (D) 负级数反应。

14、关于反应级数的各种说法中正确的是()

(A) 只有基元反应的级数是正整数; (B) 反应级数不会小于零;

(C) 反应总级数一定大于对任一反应物级数;

(D) 反应级数都可通过实验来确定。

15、某化学反应中,其反应物反应掉 $7/8$ 所需时间是它反应掉 $3/4$ 所需时间的 1.5 倍,则其反应级数为 ()

(A) 零级; (B) 一级; (C) 二级; (D) 三级。

二、填空题 (20 分, 每题 2 分)

1、绝热过程中,环境对系统所作的功只为_____所决定,而与_____无关。

2、一定量纯物质的在恒压情况下其吉布斯函数随温度的变化率一定_____0。

(请填 $>$, $<$ 或 $=$)

3、当一个化学反应的_____等于零时,该反应的热效应不受温度影响。

4、 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 分解反应,在 473 K 平衡时有 48.5% 分解,在 573 K 平衡时有 97% 分解,此反应的 $\Delta_r H_m$ _____ 0。(请填 $>$, $<$ 或 $=$)

5、由 A、B 组成的二组分溶液,其凝固点比 B 纯凝固点高的条件是_____。

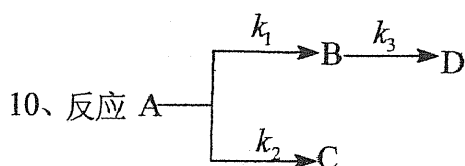
6、水的三相点和冰点的区别在于:三相点是指_____;

冰点是指_____。

7、25°C 时, $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 ZnSO_4 混合液的离子强度 $I=$ _____。

8、电极的极化有_____极化与_____极化两种。

9、将同一毛细管分别插入液体液体 (1) 和液体 (2) 中, 液体在毛细管内上升的高度分别为 h_1 和 h_2 , 已知液体 (1) 的 ρ 和 γ 为液体 (2) 的两倍, 且接触角相同, 则 h_1 和 h_2 的关系是_____。



若 $E_2 > E_1 > E_3$, 当 D 为目的产物时, 应采取_____方法。

三. 简答题 (25 分, 每题 5 分)

1. 简述化学热力学和化学动力学的主要研究内容。
2. 能否计算化学势的绝对值? -10°C 的过冷水与冰化学势那个较高, 为什么?
3. 在半径相同的毛细管下端有大小不同的两个皂泡, 相联通后会出现什么现象, 为什么?
4. 催化剂的基本特征是什么?
5. 反应 $3\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ 的机理如下, 求以 $[\text{NO}_3^-]$ 表示的速率方程。



三. 计算题 (75 分, 每题 15 分)

1. 化学反应如下: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, 查表得 25°C 如下数据:

$\Delta_f H_m^\theta / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74.8	-393.5	-110.5	0
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	186.2	213.7	197.6	130.6
$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	35.3	37.1	29.1	28.8

求 (1) 上述反应在 25°C 的恒压热效应 Q_p , 反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$, 该条件反应能否自发进行?

(2) 如果反应在 300°C 下的恒容容器中进行, 其反应的热效应是多少?

2. 水与异丁醇系统液相部分互溶。在 101.325kPa 下, 系统的共沸点为 89.7°C , 异丁醇沸点为 107°C 。气 (G)、液 (L_1)、液 (L_2) 三相平衡时的组成 (含异丁醇 % (质量)) 依次为: 70.0%、8.7%、85.0%。今由 350g 水和 150g 异丁醇形成的系统在 101.325kPa 压力下由室温加热, 问:

- (1) 温度刚要达到共沸点时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?
- (2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?
- (3) 画出水与异丁醇双液系相图, 标出各区相态。

3. 电池反应为 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{ZnSO}_4(0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + \text{Cu}(\text{s})$ 。已知 25°C 时, ZnSO_4 的 $\gamma_{\pm} = 0.734$, CuSO_4 的 $\gamma_{\pm} = 0.047$, $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7630\text{V}$, $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3400\text{V}$ 。电动势的温度系数是 $-5.95 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池表达式。
 - (2) 计算反应的电动势 E 、吉布斯函数变 ΔG 、焓变 ΔH 、平衡常数 K^θ 。
 - (3) 设 ZnSO_4 为中性溶液, 在此条件下电解, 氢气在 Zn 电极上的析出超电势为 0.7V , 在常压下电解, 阴极优先析出 Zn 还是氢气?
4. 乙醛的热反应反应如下: $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, 518°C 下在一定容积的抽空容器中加入纯乙醛, 当初压为 53.328kPa 时, 100 秒后系统总压为 66.661kPa , 而当初压减少 1 倍时, 达到相同转化率的时间增加 1 倍;
- (1) 求反应级数、速率常数;
 - (2) 如反应活化能为 $190.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问在什么温度下其速率常数为 518°C 时的 2 倍?

5. (1) 欲制备 AgI 的正溶胶。在浓度为 $0.016\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、体积为 0.025dm^{-3} 的 AgNO_3 溶液中最多只能加入 $0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KI 溶液多少体积? 并写出该溶胶的胶团结构表示式; (2) 相同浓度的 MgSO_4 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 两种溶液, 哪一种容易使上述溶胶聚沉? (3) 如上述溶胶在电压 210V 下 (两极相距 38.5cm), 通过电流的时间为 $36\text{min}12\text{s}$, 溶胶界面向负极移动 3.2cm , 求该胶团的 ζ 电势? 已知相对介电常数 ϵ_r 为 81.1 , 粘度 η 为 $1.03 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 真空介电常数 ϵ_0 为 $8.854 \times 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$, $1\text{F} = 1\text{C} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

