

广东工业大学

2012 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. 对于理想气体, 下列关系式中哪一种是不正确的 ()。
- (A) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ (C) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ (D) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$
3. 在爆炸反应中, 可以用来判断过程方向的函数为 ()
- (A) 熵 (B) 吉布斯自由能 (C) 亥姆霍兹函数 (D) 上述三者均不适用
4. 过冷水的热容比同温度下的冰要大, 则过冷水凝结成冰的相变过程的焓变的绝对值比水凝结成冰的平衡相变过程的 ()。
- (A) 要大 (B) 要小 (C) 都为 $\Delta H_{\text{相变}}$ (D) 三者都不对
5. 溶胶的稳定性与 ξ 电势有关, 下列哪一点是不正确的? ()
- (A) ξ 的数值越大, 溶胶稳定性越高。
(B) ξ 的数值越小, 溶胶稳定性越低。
(C) ξ 越负, 溶胶稳定性越低。
(D) ξ 电势为零时, 溶胶非常易于沉淀。
6. 在 298K、标准压力 $p^\theta = 100\text{kPa}$ 下, 在纯水中加入少量乙醇构成稀溶液, 水的摩尔分数 $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.98$, 此时溶液中和纯水中的化学势之差 $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\theta$ 为 ()。
- (A) $-50.06\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $50.06\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C) $-9692.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $9692.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
7. 在 298K 下, 以下电解质溶液的浓度相同时, 离子平均活度系数最大的是 ()。
- (A) MgSO_4 (B) NaCl (C) MgCl_2 (D) Na_3PO_4
8. $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ 为光催化反应, 在初级过程 $\text{Br}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}$ 的速率为 ()。
- (A) $k_1 c_{\text{Br}_2}$ (B) $k_1 c_{\text{Br}_2}^2$ (C) $k_1 c_{\text{Br}_2} I_a$ (D) $k_1 I_a$
9. 关于沸点升高常数 K_b 的讨论, 下列哪一条是正确的? ()

- (A) K_b 的数值与溶剂、溶质的性质有关。
 (B) K_b 的数值与溶质的性质有关，与溶剂的性质无关。
 (C) K_b 的数值只与溶剂的性质有关，与溶质的性质无关。
 (D) K_b 的数值与溶剂、溶质的性质有关，且与温度有关。
10. 某系统在非等压过程中加热，吸热 Q ，系统温度从 T_1 升高到 T_2 ，则此过程焓的增量为 ()。
- (A) $\Delta H = Q$ (B) $\Delta H = 0$ (C) $\Delta H = \Delta U + \Delta pV$
 (D) $\Delta H = \Delta U + \Delta pV \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$
11. 某溶液由 2mol A 和 1.5 mol B 混合而成，其体积为 420 cm^3 ，此溶液中组分 A 的偏摩尔体积 $V_A = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则组分 B 的偏摩尔体积为 ()。
- (A) $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $240 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $280 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
12. 下列叙述中，哪一种是错误的？()
- (A) 热不能自动从低温物体流向高温物体，而不留下任何变化。
 (B) 不可能从单一热源吸热作功而无其他变化。
 (C) 一切可能发生的宏观过程，均向着隔离系统熵增大的方向进行。
 (D) 绝热过程中 $Q=0$ ，所以 $\Delta S=0$ 。
13. FeCl_3 和 H_2O 能形成四种固体水合物： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，该液固系统平衡时共存的最多相数为 ()。
- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
14. 在讨论稀溶液的蒸气压降低规律时，溶质必须是 ()。
- A. 挥发性物质 B. 电解质 C. 非挥发性物质 D. 气体物质
15. 当表面活性物质加入溶剂后，所产生的结果是 ()。
- A. $d\sigma/dc < 0$ ，正吸附； B. $d\sigma/dc < 0$ ，负吸附； C. $d\sigma/dc > 0$ ，正吸附； D. $d\sigma/dc > 0$ ，负吸附

二、 填空题 (20 分，每题 2 分)

1. 有一反应 $m\text{A} \rightarrow n\text{B}$ 是一简单反应，其动力学方程为 $-dc_A/dt = k_B c_A^2$ ，以 dc_B/dt 表达的反应速率方程和题中给出的速率方程的关系为_____。
2. 将一个玻璃管插入汞中，管中的液面将_____。
3. 已知 18°C 时， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaCl_2 、 NH_4Cl 的极限摩尔电导率分别为 2.88×10^{-2} 、 1.203×10^{-2} 、 $1.298 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么 18°C 时 NH_4OH 的 $\Lambda_m^\infty =$ (计算式)_____。
4. 理想气体等温 ($T=300\text{K}$) 膨胀过程中从热源吸热 600J ，所做的功仅是相同终态时最大功的 $1/10$ ，则体系的熵变为 $\Delta S =$ _____ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
5. 298K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 及 $\text{CO}(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 -242 及 $-111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 的反应热为_____。

6、A、B 两物质形成最高恒沸点的相图，当系统组成在恒沸组成以左时通过精馏在气相得到_____。

7、已知下列两个电极的标准还原电位是： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, $E^0(\text{a})=0.337\text{V}$
 $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$, $E^0(\text{b})=0.521\text{V}$ 则 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ 的 E^0 为_____ V。

8、反应 $2\text{NO}_2\text{Cl}(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的机理为：(1) $\text{NO}_2\text{Cl} \xrightarrow{k_1} \text{NO}_2 + \text{Cl}\cdot$,
(2) $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot \xrightarrow{k_2} \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$ 用稳态法推导速率方程 $-d[\text{NO}_2\text{Cl}]/dt = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

9、在空气中吹一个圆形皂泡，其直径为 $2 \times 10^{-3}\text{m}$ ，比表面能是 $0.7\text{J}/\text{m}^2$ ，则其附加压力为_____。

10. 加入催化剂后，反应速率加快的原因是_____。

三. 简答题 (25 分, 每小题 5 分)

1. 从热力学原理说明提高汽车发动机气缸的燃烧温度对效率的影响?
2. 能否计算化学势的绝对值? 100°C 的水与水蒸气化学势那个较高, 为什么?
3. 在一个底部为光滑平面的密闭容器中, 有半径大小不等的圆球形水滴, 经过长时间放置后, 会出现什么现象。为什么?
4. 放热反应, 升高温度, 使逆反应速率增大, 正反应速率减少, 所以平衡向左移动, 这种说法对吗?
5. 某气相反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{P}$ 的反应机理是: (1) $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C}$ (2) $\text{C} + \text{B} \xrightarrow{k_3} \text{P}$
其中 A 和 B 为反应物, C 为高活性的中间物, P 为产物。写出其生成的速率方程。其过程采用那一种近似处理法? 在什么条件下总反应表现为二级。

四、计算题 (75 分, 每题 15 分)

1. 查表得下列物质在 298K 时的数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
N_2	0	191.6	29.6
H_2	0	130.6	28.6
NH_3	-46.6	192.5	40.1

(1) 计算 298K 、标准压力时反应 $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H$ 、 Q 、 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 、 K^\ominus 。

(2) 计算在密闭容器中进行反应, 反应温度为 500K 时的热效应。采用什么判断该条件下反应是否自发?

2. 25g 水中溶有 0.771g B, 测得该溶液的凝固点下降 0.937°C 。水的 K_f 为 $1.860\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$; 另在 20g 苯中溶入 0.611g B, 测得该溶液的凝固点下降 1.254°C , 已知苯的 K_f 为 $5.12\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。

(1) 求 B 在水和苯中的相对分子质量各为多少, 所得结果说明什么问题。

(2) 纯水的蒸发焓 $\Delta_v H_m$ 为 40.6KJ/mol 而且不随温度而变, 求 25°C 该水溶液的饱和蒸汽压及渗透压。

3. 下列反应在原电池中进行: $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+(a_1=0.01) = \text{Pb}^{2+}(a_2=0.02) + 2\text{Ag}$ 。已知 25°C 时 $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$, $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$, $(\partial E/\partial T)_P = 1.5 \times 10^{-4}\text{V/K}$,

(1) 写出电极反应和原电池符号表示式

(2) 计算 25°C 时的电池反应的 E 、 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r S$ 、 Q_R 、 K° ; 同一反应不安排在电池中进行时的恒压热效应是多少?

(3) 画出该反应分别作为原电池和电解池时的阳极和阴极的极化曲线。

4. 某药物分解反应的速率常数与温度的关系为: $\ln(k/h^{-1}) = -8900/T(\text{K}) + 20.4$

(1) 298K 时, 药物每天的分解率是多少?

(2) 如药物分解 20% 时即认为失效, 在 298K 下保存的有效期为多少?

(3) 药物有效期延长到 1 年以上, 则保存温度不能超过多少?

(4) 计算药物分解的活化能。

5. 已知 27°C 和 100°C 时水的饱和蒸汽压分别为 3529Pa 、 101325Pa ; 密度分别为 $0.997 \times 10^3\text{kg/m}^3$ 及 $0.958 \times 10^3\text{kg/m}^3$; 表面张力分别为 $7.18 \times 10^{-2}\text{N/m}$ 及 $5.89 \times 10^{-2}\text{N/m}$; 水在 100°C 、 101325Pa 下的摩尔气化热为 40656J/mol 。

(1) 27°C 时水在半径 $r = 5 \times 10^{-4}\text{m}$ 的毛细管中上升高度是 $2.8 \times 10^{-2}\text{m}$, 求接触角为多少?

(2) 当毛细管半径 $r = 2 \times 10^{-9}\text{m}$ 时, 求 27°C 下水蒸气能在该毛细管内凝聚所具有的最低蒸汽压是多少?

(3) 以 $r = 2 \times 10^{-6}\text{m}$ 的毛细管作为水的助沸物质, 在外压为 101325Pa 时, 使水沸腾将过热多少度 (设在沸点附近, 水和毛细管的接触角与 27°C 时近似相等)? 要提高助沸效果, 毛细管半径应加大还是减少?