

中国地质大学研究生院

2006

年硕士

士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

423

适用专业: 分析化学

(特别提醒: 所有答案都必须写在答题纸上, 写在本试题纸上及草稿纸上无效。考完后试题随答题纸一起交回。)

一、选择题(共 20 分)

1. 对单组分系统的气液两相平衡, 若 $\ln(p/\text{Pa})$ 与 $1/T$ 成直线关系, 则汽化时

()

A. $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 0$

B. $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = \text{常数}$

C. $\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}} = 0$

D. $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = f(T)$

2. 等温等压下, A 和 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加, 则 B 的偏摩尔体积随浓度的改变而

()

A. 增加

B. 减小

C. 不变

D. 随 A 和 B 的比例不同而不同

3. 反应 $3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}_3(\text{g})$ 在 25°C 时 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = -280\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 对该反应有利的条件是

()

A. 升温升压 ↑

B. 升温降压

C. 降温升压

D. 降温降压

$\Delta G_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - T\Delta S_{\text{m}}$
40 -

4. 598.15K 时, 与汞的摩尔分数为 0.497 的汞齐呈平衡的气相中, 汞的蒸气压为纯汞在该温度下的饱和蒸气压的 43.3%, 汞在该汞齐中的活度系数 γ_{Hg} 为

()

A. 0.433

B. 0.497

C. 0.87

D. 1.15

5. 水的三相点附近, 其蒸发热和熔化热分别为 44.82 和 $5.99\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。则在三相点附近冰的升华热约为

()

A. $-38.33\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B. $-50.81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C. $38.33\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D. $50.81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

6. 水平放置的粗细均匀的毛细玻璃管中有一段汞柱, 当在玻璃管右端稍稍加热时, 管中汞柱将

()

A. 向左移动

B. 向右移动

C. 先左后右

D. 不移动

7. 某二组分溶液的表面张力为 γ ，其溶剂的表面张力为 γ_0 ，已知溶质的表面过剩 $\Gamma_2 < 0$ ，则 γ 与 γ_0 之间的关系符合以下哪种？ ()

- A. $\gamma > \gamma_0$ B. $\gamma = \gamma_0$ C. $\gamma < \gamma_0$ D. $\gamma \leq \gamma_0$

8. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 对 AgI 水溶胶的聚沉值分别为 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则该 AgI 溶胶是 ()

- A. 正溶胶 B. 胶粒呈电中性
C. 负溶胶 D. 无法确定

9. 用白光照射硫溶胶时，其透过光为 ()

- A. 淡蓝色 B. 白色
C. 橙红色 D. 深蓝色

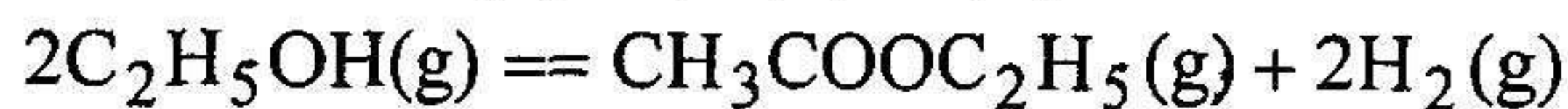
10. 通电子含有活度相同的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的电解质溶液中，已知它们的标准电极电势如下： $E^\ominus(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{Ca}^{2+} | \text{Ca}) = -2.866 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$ ， $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$ 。在惰性电极上，金属析出的顺序为(各种金属的析出超电势忽略不计) ()

- A. $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$ B. $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$
C. $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$ D. $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$

二、(15 分) 已知 25°C 时液态水的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水在 25°C 时的饱和蒸气压 $p = 3.1663 \text{ kPa}$ 。求 25°C 时水蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数。

三、(10 分) 有一新合成的有机化合物，其组成为含碳 63.2%，氢 8.8%，其余的是氧（均为质量分数）。今将该化合物 $7.02 \times 10^{-5} \text{ kg}$ 溶于 $8.04 \times 10^{-4} \text{ kg}$ 樟脑中，凝固点比纯樟脑低 15.3 K 。求该有机化合物的摩尔质量及其化学式。已知樟脑的凝固点降低常数 $K_f = 40.0 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，C、H、O 的相对原子质量分别为 12、1、16。

四、(15 分) 在 $454 \sim 475 \text{ K}$ 温度范围内，反应



的标准平衡常数 K^\ominus 与 T 的关系式为

$$\lg K^\ominus = -\frac{2100}{T/\text{K}} + 4.67$$

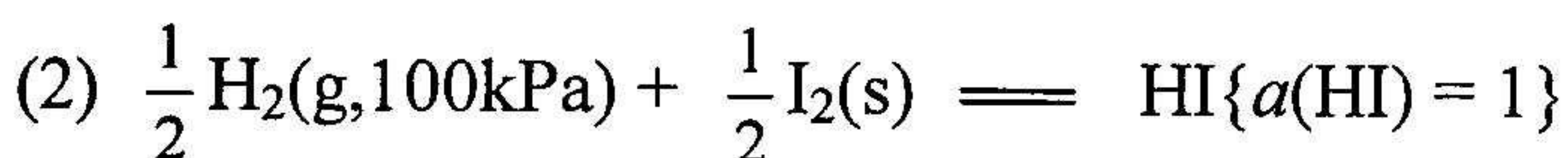
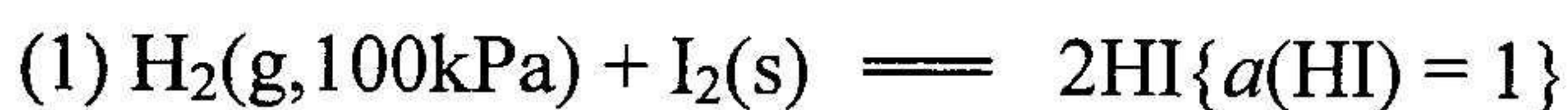
已知 473 K 时，乙醇的 $\Delta_f H_m^\ominus = -235.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求该温度时乙酸乙酯的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

特别提醒：所有答案必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。
考完后试题随答题纸一起交回。

五、(20 分)NaCl 和 H_2O 所成的二组分系统，在 252K 时有一个低共熔点，此时冰、 $NaCl \cdot 2H_2O$ (固)和浓度为 22.3% (质量百分数，下同)的 NaCl 水溶液平衡共存。在 264K 时不稳定化合物 ($NaCl \cdot 2H_2O$) 分解，生成无水 NaCl(固)和 27% 的 NaCl 水溶液。已知无水 NaCl(固)在水中的溶解度随温度升高略有增加。请绘出相图，并指出各部分的相态。

六、(15 分)已知 25℃ 时纯水的离子积 $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ ，NaOH、HCl 和 NaCl 的 Λ_m^∞ 分别等于 $0.024811 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $0.042616 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.012645 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 25℃ 时纯水的电导率。

七、(10 分)在电池 $Pt | H_2(g, 100\text{kPa}) | HI \text{ 溶液 } \{a(HI) = 1\} | I_2(s) | Pt$ 中，进行如下两个电池反应：



已知标准电极电势 $E^\ominus[I^- | I_2(s) | Pt] = 0.535\text{V}$ ， $E^\ominus[H^+ | H_2(g) | Pt] = 0.000\text{V}$ ，法拉第常数 $F = 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算两个电池反应的标准电动势 E^\ominus 、标准摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和标准平衡常数 K^\ominus 。

八、(15 分)某一气相热分解反应 $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ ，其反应的半衰期与起始压力成反比，且测有如下数据：967K 时， $k_1 = 0.135\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，起始压力为 39.2kPa，求反应的 $t_{1/2}$ 。若 1030K 时，其 $k_2 = 0.842\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，求反应活化能及指前因子。

九、(15 分)有反应 $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$ ，其反应历程可能是



设反应(1)为快速对峙反应，对 H 可作稳态近似处理，试证明

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_2 K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} [H_2]$$

十、(共 15 分)回答下列问题

1. 试用附加压力解释为什么液滴或气泡在不受外加力场的影响下，通常都成球形。

2. 破坏憎液溶胶最有效的方法是什么？试说明原因。