

华侨大学 2009 年硕士研究生入学考试专业课试卷

(答案必须写在答题纸上)

招生专业 应用化学

科目名称 物理化学 (工科)

科目代码 833

一、选择题(每小题 2 分, 共 30 分)

1. (1) NaOH 溶解于水 (2) 水溶液中, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 (3) HCl 气体溶于水, 生成盐酸 (4) $2\text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$
 (5) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
 上述各体系在等温等压过程中熵值减少的是()。
 (A) (2), (3) (B) (1), (4) (C) (4), (5) (D) (1), (2)
2. 用 1 mol 理想气体进行焦耳实验 (自由膨胀), 求得 $\Delta S = 19.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 则体系的吉布斯自由能变化为()。
 (A) $\Delta G = 19.16 \text{ J}$ (B) $\Delta G < 19.16 \text{ J}$ (C) $\Delta G > 19.16 \text{ J}$ (D) $\Delta G = 0$
3. Ag_2O 分解可用下面两个计量方程之一表示, 其相应的平衡常数也一并列出:
 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \quad K_p(1)$
 $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad K_p(2)$
 设气相为理想气体, 且已知反应是吸热的, 试判断下列结论哪个是正确的:
 (A) $K_p(2) = K_p^{1/2}(1)$ (B) $K_p(2) = K_p(1)$
 (C) $K_p(2)$ 随温度的升高而增大 (D) O_2 气的平衡压力与计量方程的写法有关
4. 理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系为: $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -21660 + 52.92 (T/\text{K})$, 若使在标准状态下的反应向右进行, 则应控制反应的温度()。
 (A) 必须高于 409.3 K (B) 必须低于 409.3 K
 (C) 必须等于 409.3 K (D) 必须低于 409.3 °C
5. 已知苯-乙醇双液体系中, 苯的沸点是 353.3 K, 乙醇的沸点是 351.6 K, 两者的共沸组成为: 含乙醇 47.5% (摩尔分数), 沸点为 341.2 K. 今有含乙醇 77.5% 的苯溶液, 若将这一溶液精馏, 则能得到
 (A) 纯苯 (B) 纯乙醇 (C) 纯苯和恒沸混合物 (D) 纯乙醇和恒沸混合物
6. 当乙酸与乙醇混合反应达平衡后, 体系的独立组分数 C 和自由度 f 应分别为:
 (A) $C=2, f=3$ (B) $C=3, f=3$ (C) $C=2, f=2$ (D) $C=3, f=4$
7. 已知 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 $5 \times 10^4 \text{ Pa}$, 液体 B 的饱和蒸气压为 10^5 Pa , A 和 B 构成理想液体混合物, 当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 B 的物质的量分数为:
 (A) $1/1.5$ (B) $1/2$ (C) $1/2.5$ (D) $1/3$
8. 一个玻璃毛细管分别插入 25 °C 和 75 °C 的水中, 则毛细管中的水在不同温度中上升

$$\frac{2.5}{12} = \rho g h$$

$$\frac{0.5 \times 10^5}{153}$$

$$\frac{2}{153}$$

$$(5 \times 10^4 + 10^5) \times 0.5$$

$$\frac{1}{1.5 \times 10^5}$$

$$C = 4 - 1 = 3 \quad \checkmark$$

$$f = C - \phi + 2$$

$$= 3 - 1 + 2 = 4$$

的高度较大的是()。

- (A) 25 °C (B) 75 °C (C) 一样高 (D) 无法判定

9. 反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ (I); $A \xrightarrow{k_2} D$ (II), 已知反应 I 的活化能 E_1 大于反应 II 的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例?

- (A) 提高反应温度 (B) 延长反应时间 (C) 加入适当催化剂 (D) 降低反应温度

10. 25 °C 时, 电池反应 $Ag + 1/2 Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$ 的电池电动势为 0.0193 V, 反应时所对应的 $\Delta_r S_m$ 为 $32.9 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 则电池电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)$ 为()。

- (A) $1.70 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$ (B) $1.10 \times 10^{-6} V \cdot K^{-1}$
(C) $1.01 \times 10^{-1} V \cdot K^{-1}$ (D) $3.40 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$

11. 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 和 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 的两个电解质溶液, 它们电阻分别为 1000 Ω 和 500 Ω , 则它们的摩尔电导率比为()

- (A) 1:5 (B) 5:1 (C) 10:5 (D) 5:10

12. 同样条件下, 纯水的化学势 μ_A 与水溶液中水的化学势 μ_A' , 在下列关系中正确的是()

- (A) $\mu_A' > \mu_A$, (B) $\mu_A' = \mu_A$, (C) $\mu_A' < \mu_A$, (D) 无法确定

13. H_2 的标准摩尔燃烧焓与下列哪一物质的标准摩尔生产焓相等。()

- (A) $H_2O_{(g)}$ (B) $H_2O_{(l)}$ (C) $H_2O_{(s)}$ (D) 都不是.

14. 当用三角坐标来表示三组分系统时, 若某系统的组成在平行于底边 BC 的直线上变动, 则该系统的特点是()。

- (A) B 的百分含量不变 (B) A 的百分含量不变,
(B) (C) C 的百分含量不变 (D) B 和 C 的百分含量之比不变.

15. 当入射光的波长() 胶体粒子的线度时, 则会出现丁达尔效应。

- (A) 大于 (B) 等于 (C) 小于 (D) 远小于

二、计算题(共 120 分)

16. (15 分) 将 298.2 K, 1.0 mol 氧气(看作理想气体)从 101325 Pa 绝热可逆压缩到 6×10^5 Pa, 试求 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S$ 。已知始态氧气的标准熵 $S_m^\theta = 205.03 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

17. (15 分) 已知水在 373 K, 101325 Pa 下蒸发焓为 $2259 J \cdot g^{-1}$, 求 1.0 mol, 373 K, 101325 Pa 的水变为 373 K, 0.5×10^5 Pa 的水蒸气的 $\Delta U, \Delta H, \Delta F$ 及 ΔG 。设水蒸气视为理想气体。

18. (15 分) 二氧化碳在高温时按下式分解: $2CO_{2(g)} = 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$, 在 101.325 kPa 的压力下, 1000 K 二氧化碳的解离度(分解率)为 2.0×10^{-7} ; 1400 K 时的解离度为 1.27×10^{-4} 。设在如上温度范围内摩尔反应焓不随温度而改变。(1) 求此反应的摩尔反应焓, (2) 在 1400 K 时此反应的 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$ 各为多少?

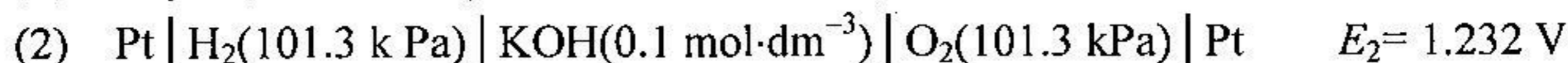
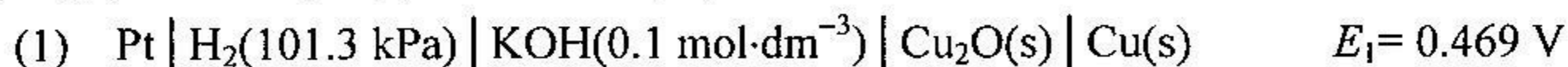
19. (15 分) Ni-Cu 系统(固态完全互溶)从高温逐渐冷却时, 得到下列数据, 如表所示。试画出相图的示意图, 并指出各部分存在的相。

$w_{Ni}/(\%)$	0	10	40	70	100
开始结晶温度 T/K	1356	1413	1543	1648	1725
结晶終了温度 T/K	1356	1373	1458	1583	1725

(1) 今有含 50% 镍 (质量分数) 的合金, 使之从 1673 K 冷却到 1473 K, 问在什么温度开始有固体析出。此时析出的固体相的组成是什么? 最后一滴熔化物凝结时的温度是多少? 此时液态熔化物的组成是什么?

(2) 把浓度为 30% 镍的合金 0.25 kg 冷却到 1473 K 时, 试问镍在熔化物中和固溶体中的数量各为多少?

20、(10 分) 298 K 时, 两电池的电动势值如下:



请求算 298 K 时 Cu_2O 的分解压力。

21、(10 分) 298 K, 压力为 p^\ominus 时, 用电解沉积法分离 Cd^{2+} , Zn^{2+} 混合溶液, 已知 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (设活度系数均为 1), $\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{Cd}(\text{s})$ 和 $\text{Zn}(\text{s})$ 上的超电势分别为 0.48 V 和 0.70 V, 设电解液的 pH 保持为 7.0。已知: $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, 试问:

(1) 阴极上首先析出何种金属?

(2) 第二种金属析出时第一种析出的离子的残留浓度为多少?

(3) 氢气是否有可能析出而影响分离效果?

22、(10 分) 苯的正常沸点为 354.45 K, 摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 33.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 293.15 K 时苯的表面张力 $\gamma = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度 $\rho = 879 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。计算 293.15 K 时, 半径 $R_1 = 10^{-6} \text{ m}$ 的苯雾滴的饱和蒸气压。(已知苯的分子量为 78)

23、(15 分) 在 673 K 时, 设反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 可以进行完全, 产物对反应速率无影响, 经实验证明该反应是二级反应, $-d[\text{NO}_2]/dt = k[\text{NO}_2]^2$, k 与温度 T 之间的关系为:

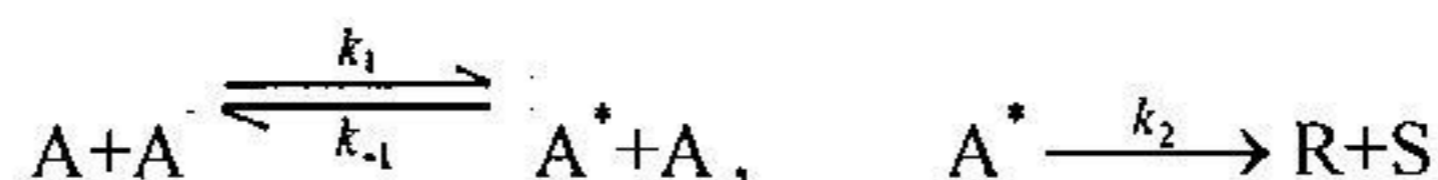
$$\ln k = -12886.7/(T/\text{K}) + 20.27 \quad (k \text{ 单位为 } \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})$$

(1) 求此反应的指前因子 A 及实验活化能 E_a

(2) 若在 673 K 时, 将 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器, 使其压力为 26.66 kPa, 发生上述反应, 试计算反应器中的压力达到 32.0 kPa 时所需的时间(设气体为理想气体)。

24、(15 分) 压力在 $1p^\ominus$ 和 $10p^\ominus$ 间, 反应物 A 在 400 °C 时的分解反应是一级反应。

(1) 试从反应机理求证为一级反应 (设 $k_1[\text{A}] \gg k_2$)



(2) 假设这种机理是正确的, 而不象其他机理需要另外的证据, 为此, 再需进行怎样的实验, 预期能得到什么结果?