

# 温州大学

## 2011 年硕士研究生招生入学考试试题 A

科目代码及名称: 818 物理化学 I

适用专业: 物理化学、有机化学

(请考生在答题纸上答题, 在此试题纸上答题无效)

注意事项:

有关的常数:  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $k=1.38\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $F=96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $h=6.63\times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $L=6.02\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

标准压力  $p^\ominus=100 \text{ kPa}$  或  $101.325 \text{ kPa}$ .

允许使用计算器、直尺。

一、单项选择题 (共 15 题, 每题 2 分, 共 30 分)

1、理想气体在恒定外压  $p^\ominus=101.325 \text{ kPa}$  下, 从  $10 \text{ dm}^3$  膨胀到  $16 \text{ dm}^3$ , 同时吸热  $126 \text{ J}$ , 则过程的  $\Delta U$  为多少?

- (A)  $-284 \text{ J}$  (B)  $842 \text{ J}$  (C)  $-482 \text{ J}$  (D)  $482 \text{ J}$

2、下列宏观过程: ①  $p^\ominus$  和  $273.15 \text{ K}$  下冰融化为水; ② 电流流过铜线发热; ③ 往车胎内打气; ④ 水在  $p^\ominus$  和  $373.15 \text{ K}$  下蒸发。可视为可逆过程的是哪几个?

- (A) ①和④ (B) ②和③ (C) ①和③ (D) ②和④

3、对封闭系统, 在指定的始末态之间, 可能的绝热可逆途径有几条?

- (A) 0 条 (B) 1 条 (C) 2 条 (D) 至少 3 条

4、物质 A 和 B 混合形成理想液态混合物, 则此过程的  $\Delta_{\text{mix}}S$  大小如何?

- (A)  $\Delta_{\text{mix}}S>0$  (B)  $\Delta_{\text{mix}}S<0$  (C)  $\Delta_{\text{mix}}S=0$  (D) 无法判断

5、某化学反应  $A\rightarrow B$ , 消耗掉四分之三的 A 所需时间是其半衰期的 2 倍, 则该反应是几级?

- (A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 其它级数

6、左右水平放置的粗细均匀、内壁清洁的毛细玻璃管中有一段连续的汞柱, 当在该汞柱右端的玻璃管外稍稍加热时, 管中汞柱将如何移动?

- (A) 左移 (B) 右移 (C) 不动 (D) 无法判断

7、 $20^\circ\text{C}$  时, 浓度均为  $10 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  三种水溶液, 离子平均活度因子  $\gamma_{\pm}$  由大到小的顺序为:

- (A)  $\text{LaCl}_3>\text{CaCl}_2>\text{NaCl}$  (B)  $\text{LaCl}_3>\text{NaCl}>\text{CaCl}_2$   
(C)  $\text{CaCl}_2>\text{LaCl}_3>\text{NaCl}$  (D)  $\text{NaCl}>\text{CaCl}_2>\text{LaCl}_3$

8、某水溶液中有  $n$  种溶质, 若用一种只能让水分子通过的半透膜将此溶液与纯水隔开, 当达到渗透平衡时, 纯水一侧水面外压为  $p_w$ , 溶液一侧液面外压为  $p_s$ , 则该体系的自由度  $f$  是多少?

- (A)  $f=n$  (B)  $f=n+1$  (C)  $f=n+2$  (D)  $f=n+3$

9、某化学反应速率系数与其各基元反应速率系数之间的关系式为  $k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$ , 则该反应的表现活化能  $E_a$  与各基元反应的活化能之间的关系式为:

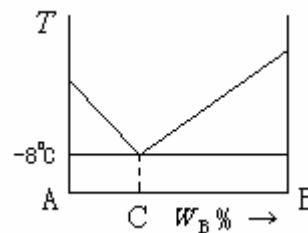
- (A)  $E_a=E_2+E_1/2-E_4$  (B)  $E_a=E_2+(E_1-E_4)/2$  (C)  $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$  (D)  $E_a=E_2+E_1-2E_4$

10、二组分凝聚体系 (A+B) 的温度 ( $T$ )-组成 ( $w_B\%$ ) 相图如下所示。其中, C 是低共熔混合物, 含 B 为 45%。现将含 B 为 75% 的该混合物液体  $200 \text{ g}$ , 由  $25^\circ\text{C}$  开始冷却, 首先应析出何物, 最多能出多少克?

- (A) 50 克的 B (B) 109 克的 B  
(C) 50 克的 A (D) 109 克的 A

11、液体表面张力的方向:

- (A) 沿液体表面的法线方向, 指向液体内部  
(B) 沿液体表面的法线方向, 指向气相  
(C) 沿液体的切线方向  
(D) 无确定的方向



12、质量作用定律适用于:

- (A) 对峙反应 (B) 平行反应  
(C) 连串反应 (D) 基元反应

13、氯仿(1)和丙酮(2)形成非理想溶液, 在温度为  $T$  时测得总蒸气压为  $2.94 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 蒸气中丙酮的物质的量分数  $y_2 = 0.818$ , 而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为  $2.96 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 则溶液中氯仿的活度  $a_1$  为:

- (A) 0.993 (B) 0.812 (C) 0.181 (D) 0.0183

14、下列体系属于两相体系的是哪个?

- (A) 左旋酒石酸和右旋酒石酸的固态混合物  
(B) 水-乙醇的液态混合物  
(C) 金属铜和镍形成的固溶体  
(D) 大小不一的一堆纯净冰块

15、用补偿法(对消法)测定可逆电池的电动势时, 主要是为了:

- (A) 消除电极上的副反应 (B) 减少标准电池的损耗  
(C) 在可逆情况下测定电池电动势 (D) 简便易行

二、填空题(每空2分, 共40分)

1、现有  $1 \text{ mol}$  单原子理想气体, 其始态为  $273 \text{ K}$  和  $100 \text{ kPa}$ , 经下列过程: ①恒容升温  $1 \text{ K}$ ; ②恒温压缩至原体积的一半; ③恒压升温  $10 \text{ K}$ ; ④绝热可逆压缩至原体积的一半。在上述四个过程中, 终态压力最大的过程是 ; 终态压力最小的过程是 ; 终态温度最高的过程是 ; 终态温度最低的过程是 。(请填写相应的数字序号)

2、由  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  这几种物质构成的多相平衡体系, 其独立组分数  $C =$  , 相数  $\Phi =$  , 自由度  $f =$  。

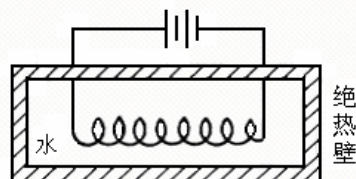
3、对于  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的分解反应, 在  $473 \text{ K}$  达平衡时有  $48.5\%$  分解, 在  $573 \text{ K}$  达平衡时有  $97\%$  分解, 则此反应的标准摩尔反应焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  0。(请填写 >、< 或 =)

4、分解反应  $\text{A}(\text{s}) = \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$ , 反应平衡常数  $K_p^\ominus$  和分解压  $p$  的关系式为

5、水能完全润湿洁净玻璃, 而水银则不能。现将一根玻璃毛细管插入水中, 管内液面将 , 若在管内液面处加热, 则液面将 ; 当玻璃毛细管插入水银中时, 管内液面将 , 若在管内液面处加热, 则液面将 。(请填写上升、下降或不变)

6、所谓临界温度是指 。已知  $\text{CO}_2$  的临界温度约为  $31.0^\circ\text{C}$ , 临界压力约为  $7.38 \text{ MPa}$ , 则在  $40^\circ\text{C}$  和  $10 \text{ MPa}$  时,  $\text{CO}_2$  以液态存在。(请填写能或不能)

7、将一电热丝浸入水中(如下图), 通以电流。若以水为系统, 则  $Q$  0,  $W$  0,  $\Delta U$  0。(选填 >、= 或 <)



三、计算题(共5题, 共65分)

1、(本题20分)有  $1 \text{ mol}$  的纯水, 在  $373 \text{ K}$ 、标准压力  $p^\ominus$  下等温向真空容器蒸发, 使终态压力为  $0.5 p^\ominus$ 。已知水在  $p^\ominus$  下的汽化热  $\Delta_v H_m^\ominus$  为  $40.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求该过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta F$  各为多少?

2、(本题10分)乙烯热分解反应  $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  为一级反应, 在  $1073 \text{ K}$  时反应经过  $10 \text{ h}$  有转化率为  $50\%$  的乙烯分解, 已知该反应的活化能为  $250.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 若该反应在  $1573 \text{ K}$  进行, 分解转化率为  $50\%$  的乙烯需要多长时间?

3、(本题10分)已知在  $-33.6^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}(\text{g})$  在活性炭上的吸附符合朗缪尔直线方程。经测定知, 该  $(p/V) \sim p$  直线的斜率为  $23.78 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 截距为  $131 \text{ kPa}\cdot\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 试求朗缪尔方程中的常数  $V_m$  及  $b$ 。

4、(本题 15 分) 有一原电池  $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^- (a=1) || \text{Cu}^{2+} (a=0.01) | \text{Cu}$ 。

(1) 写出上述原电池的反应式；

(2) 计算该原电池在 25°C 时的电动势  $E$ ；

(3) 25°C 时，原电池反应的吉布斯函数变 ( $\Delta_r G_m$ ) 和平衡常数  $K^\ominus$  各为多少？

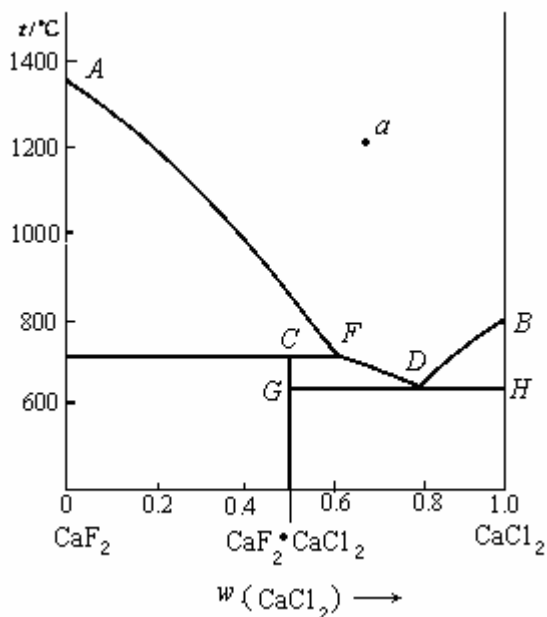
已知： $E^\ominus (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.3402 \text{V}$ ， $E^\ominus (\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) = 0.2223 \text{V}$ 。

5、(本题 10 分) 溴苯与水的混合物在 101.325 kPa 下沸点为 95.7°C。试从下列数据计算馏出物中两种物质的质量比。假设水的蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  与温度无关。溴苯、水的摩尔质量分别为 157.0 g·mol<sup>-1</sup>，18.02 g·mol<sup>-1</sup>。(提示：溴苯和水完全不互溶)

$t / ^\circ\text{C}$	92	100
$p^*(\text{H}_2\text{O}) / \text{kPa}$	75.487	101.325

四、问答题 (共 3 题，共 15 分)

1、(本题 5 分) 已知  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$  相图，欲从  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$  系统中得到化合物  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  的纯粹结晶。试述应采取什么措施和步骤？



2、(本题 5 分) 用  $\text{As}_2\text{O}_3$  与过量的  $\text{H}_2\text{S}$  制成的  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶，试写出胶团的表示式。

3、(本题 5 分) 平行反应  $A \xrightarrow{E_1} B$ ,  $A \xrightarrow{E_2} C$ 。  $E_1 > E_2$ ，若 B 是所需的产品，从动力学角度定性考虑应采用怎样的反应温度？对 1-1 级的上述平行反应，若要改变两产物 B 和 C 的浓度比，采用改变反应时间的办法行否？为什么？