

广西师范大学2003年研究生入学考试试题

专 业： 无机化学、有机化学、应用化学

研究方向：

科 目： 物理化学

(答案必须写在考试答题纸上,否则造成错批、漏批等后果自负)

考生注意：本试卷共六大题，43 小题，满分 150 分。

一. 单项选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

- 温度为 T_1 的理想气体经一非等压过程加热到 T_2 , 关于体系 ΔH 的叙述正确的是
A. $\Delta H = 0$ B. $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$
C. ΔH 不存在 D. ΔH 等于其它值
- 理想气体经绝热自由膨胀后, 关于体系 ΔU 的叙述正确的是
A. ΔU 大于 0 B. ΔU 小于 0 C. ΔU 等于 0 D. ΔU 无法确定
- 实际气体经节流膨胀后, 下述哪一组结论是正确的
A. $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ B. $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$
C. $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$ D. $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$
- 在绝热钢弹中, 发生一个放热、分子数增加的化学反应, 对于反应体系, 有
A. $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ B. $Q = 0, W = 0, \Delta U > 0$
C. $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$ D. $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$
- 水快要沸腾时, 所产生的气泡内的饱和蒸汽压
A. 大于 101.325kPa B. 等于 101.325kPa C. 小于 101.325kPa D. 不能确定
- 对于由过量 KI 所制得的 AgI 溶胶, 下列哪种电解质溶液 (等物质的量浓度) 对其的聚沉能力最强
A. NaCl B. FeCl₃ C. K₃[Fe(CN)₆] D. MgSO₄
- 相同温度下, 同一物质的等压摩尔热容与等容摩尔热容之间的关系为
A. $C_{p,m}$ 大于 $C_{v,m}$ B. $C_{p,m}$ 小于 $C_{v,m}$
C. $C_{p,m}$ 等于 $C_{v,m}$ D. 缺少条件, 无法判断
- 对于反应物和产物都是理想气体的化学反应, 其 ΔH 、 ΔU 的关系
A. 无法确定 B. ΔH 大于 ΔU C. ΔH 等于 ΔU D. ΔH 小于 ΔU
- 某复杂反应的表现速率常数 k 与各基元反应速率常数 k_i 之间的关系为 $k = k_2[k_1/(2k_4)]^{1/2}$, 那么, 表观活化能 E_a 与各基元反应活化能 E_i 之间的关系为
A. $E_a = E_2 + 0.5(E_1 - 2E_4)$ B. $E_a = E_2 + 0.5(E_1 - E_4)$
C. $E_a = E_2 + (E_1 - E_4)$ D. $E_a = E_2 \times 0.5(E_1/2E_4)$
- 在下列过程中, 物系的内能变化不等于零的是
A. 不可逆循环 B. 两种理想气体的等温混合
C. 纯液体向真空蒸发 D. 理想气体的节流膨胀
- 在等温等压且不做非体积功时, 符合下面哪个条件的过程肯定可以自发进行
A. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ B. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ C. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ D. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- 憎液固体表面不能被液体所润湿, 其相应的接触角 θ 为
A. $\theta = 0^\circ$ B. $\theta > 90^\circ$ C. $\theta < 90^\circ$ D. θ 可以为任意角
- 某体系进行一个不可逆循环后, 体系与环境的熵变分别为
A. $\Delta S(\text{体系}) > 0, \Delta S(\text{环境}) = 0$ B. $\Delta S(\text{体系}) = 0, \Delta S(\text{环境}) > 0$
C. $\Delta S(\text{体系}) = 0, \Delta S(\text{环境}) = 0$ D. $\Delta S(\text{体系}) > 0, \Delta S(\text{环境}) > 0$
- 1000K 时, 可逆反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ 的 $K_p = 1.84$, 若气相中 CO_2 的体积百分数大于 65%, 则
A. Fe 将不会被氧化 B. 反应处于平衡态
C. Fe 将被氧化 D. 无法确定 A、B、C 正确与否
- 某理想气体从同一始态 (p_1, V_1, T_1) 出发, 分别经过等温可逆压缩和绝热可逆压缩至同一压力 p_2 , 若环境所做功的绝对值分别为 W_T 和 W_Q , 问 W_T 与 W_Q 的关系如何
A. $W_T > W_Q$ B. $W_T < W_Q$ C. $W_T = W_Q$ D. 无确定关系
- 理想气体经历了一个实际的等温膨胀过程后, 下列各式中错误的是
A. $\Delta H = \Delta U$ B. $\Delta F < 0$ C. $\Delta S > 0$ D. $C(\text{热容}) = 0$

1. 试题用黑色墨水书写, 字迹必须清晰工整。

2. 题间不留空, 题卷分开 (答卷纸另发)。

本题共 3 页, 本页为第 1 页

广西师范大学2003年研究生入学考试试题

专 业： 无机化学、有机化学、应用化学

研究方向：

科 目： 物理化学

(答案必须写在考试答题纸上,否则造成错批、漏批等后果自负)

17. 已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.521\text{V}$, 则 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ 为
A. 0.184 V B. -0.184 V C. 0.352 V D. 0.153 V
18. 某一级反应的半衰期为 10min, 那么, 8 g 反应物反应 45min 后的剩余量最接近
A. 0.512 g B. 2.07 g C. 0.252 g D. 0.354 g
19. 已知 373.15K 时, 下列各状态的化学势:
101.325kPa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ μ_1 ; 202.650kPa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ μ_2 ;
101.325kPa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ μ_3 ; 55.600kPa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ μ_4 . 各化学势相对大小的顺序为
A. $\mu_1 > \mu_2 = \mu_4 > \mu_3$ B. $\mu_2 > \mu_1 = \mu_3 > \mu_4$ C. $\mu_3 > \mu_1 = \mu_2 > \mu_4$ D. $\mu_3 > \mu_4 = \mu_1 > \mu_2$
20. 用电动势法测定 AgCl 的活度积时, 应设计的电池为?
A. $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$
B. $\text{Ag}(\text{s}) + \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$
C. $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgNO}_3(\text{aq}), \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Ag}(\text{s})$
D. $\text{Ag}(\text{s}) + \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$
- 二. 判断题, 对正确表述, 在答题纸上划“√”, 错误的划“×”。(每小题 2 分, 共 20 分)
21. 固体降低其表面吉布斯自由能的途径之一是在其表面吸附一些其它物质的微粒。
22. 等温等压下, $\Delta_r G_m$ 大于零的化学反应是不可能发生的。
23. 在相图上, 水的三相点与水的冰点的意义是不相同的。
24. 理想气体进行等温可逆膨胀时, $\Delta U = 0$, $Q = W$, 所吸收的热全部变成了功, $\eta_R = 1$, 此结果违背了热力学第二定律。
25. 在一定温度下稀释电解质溶液时, 其摩尔电导率一定增大, 而电导率的变化则不一定。
26. 对纯物质而言, 其化学势就是其偏摩尔吉布斯自由能。
27. 电极的极化作用使电解池阳极的电势减小, 但却使原电池的电动势增大。
28. 等温等压过程中, 封闭体系吉布斯自由能的减少等于体系所做非体积功的负值。
29. 对任何气体的等压过程, 均可用公式 $\Delta U = nC_{V,m} \Delta T$ 计算其内能的变化。
30. 溶胶中粒子的布朗运动是胶体体系的动力学稳定性的根源之一。
- 三. 填空题, 请将答案写在答题纸上。(每空 3 分, 共 21)
31. 某反应的速率常数为 $k = 1.62 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 若反应物的初始浓度为 100mol/m^3 , 则反应的半衰期 $t_{1/2} =$ _____。
32. 已知溶液中游离的 Fe^{3+} 离子一般以 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 的形式存在, 那么, 由 0.1mol/dm^3 的 FeCl_3 溶液和 0.08mol/dm^3 的 NaOH 溶液等体积混合制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶团结构应为 _____。
33. 对于纯理想气体而言, 它在标准态 (T K) 时的化学势与其在温度为 T K、压力为 p 时的化学势之差为 _____。
34. 根据热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 写出三个热力学关系式: _____。
35. 已知反应: $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$ 的动力学方程可表达为
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_a[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1} \text{ 或 } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_a[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

那么, 其中的反应速率常数 k_a 与 k_b 的比值为 _____。
36. 我们不能说 NaCl 溶液的化学势等于若干, 这是因为 _____。
37. 浓度为 m 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶液中阳、阴离子的活度系数分别为 γ_+ 和 γ_- , 那么, 溶液中离子的平均活度系数为 _____。

注: 1. 试题用黑色墨水书写, 字迹必须清晰工整。

本题共 3 页, 本页为第 2 页

2. 题间不留空, 题卷分开(答卷纸另发)。

广西师范大学2003年研究生入学考试试题

专 业： 无机化学、有机化学、应用化学

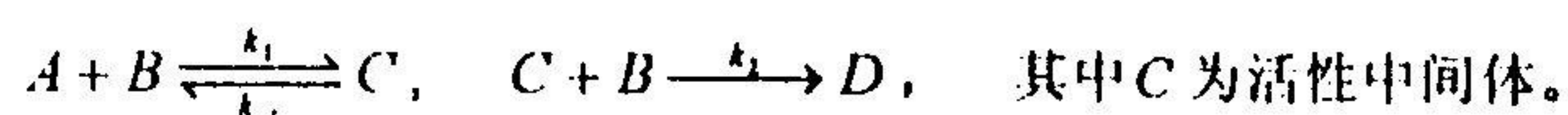
研究方向：

科 目： 物理化学

(答案必须写在考试答题纸上,否则造成错批、漏批等后果自负)

四. 反应速率方程推导, 请将答案写在答题纸上。(共9分)

38. 一定温度下, 某刚性容器中的气相反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow D(g)$ 的机理如下:



(1) 用稳态近似法导出反应的速率方程 $\frac{d[D]}{dt}$;

(2) 讨论反应体系在高压和低压时的反应级数。

五. 计算题, 请将答案写在答题纸上。

(第39, 40题各13分, 第41题14分, 第42题15分, 共55分)

39. 测得电池: $Ag(s) + AgCl(s) | HCl(aq) | Cl_2(p^\ominus) | Pt$ 在 298.15K、 p^\ominus 时的电动势为 1.970V,

电池电动势的温度系数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -5.94 \times 10^{-4} V/K$, 法拉第常数 $F = 96500 C/mol$ 。

(1) 求 298.15K 时, 反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) = AgCl(s)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及可逆热 Q_R ;

(2) 假定电动势的温度系数在小的温度范围内不变, 求温度升高 10K 后, 电池的电动势。

40. 有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$, 在温度一定、氢离子浓度一定时该反应的速率方

程为: $\frac{d[C]}{dt} = k[A][B]$ 。在 298K, 起始浓度 $[A]_0 = [B]_0 = 0.01 mol/dm^3$ 且 pH 一定时,

测得反应的半衰期为 1h; 若其它条件均不变, 在 288K 时测得半衰期为 2h。设反应的活化能在 288K-298K 之间不随温度变化。

(1) 求反应的活化能;

(2) 求 298K 时反应的指前因子。

41. 计算 1mol 水在 101.325kPa, 373.15K 时向真空自由气化为同温、同压的水蒸气的过程中的 ΔS 、 ΔU , 并根据计算结果判断该过程是否自发。设水蒸气为理想气体。

已知 101.325kPa, 373.15K 时水的气化焓变为 $\Delta_{vap} H_m^\ominus = 40.64 kJ/mol$ 。

42. 已知下列两个电池及其标准电动势:

① $Pt | H_2(g, p^\ominus) | NaOH(aq) | HgO(s) + Hg(l)$ $E_1^\ominus(298.15K) = 0.9261V$

② $Pt | H_2(g, p^\ominus) | H_2SO_4(aq) | O_2(g, p^\ominus) | Pt$ $E_2^\ominus(298.15K) = 1.229V$

又知 838 K 时反应 $HgO(s) \rightarrow Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的离解压力为 $p(O_2) = p^\ominus$, 设反应的

$\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关, 空气中氧气的分压力为 $0.21 p^\ominus$ 。

(1) 求 298.15K 时 $HgO(s)$ 的分解压;

(2) 求 $HgO(s)$ 在空气中开始分解的最低温度。

六. 分析题, 请将答案写在答题纸上。(共5分)

43. 如果利用气相反应合成固体产物(晶体), 并且希望所得到的晶体尽量呈长条状, 即要求晶体沿着某一固定方向生长, 那么一般应使气相反应在下列哪两个条件下进行? 请从高温、低温、高压、低压四个条件中选择, 并简要说明选择的理由。

注: 1. 试题用黑色墨水书写, 字迹必须清晰工整。

2. 题间不留空, 题卷分开(答卷纸另发)。

本题共 3 页, 本页为第 3 页