

华侨大学 2011 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. 恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能()。

- (A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法确定

2. 下述哪一种说法正确? ()

- (A) 理想气体的焦耳-汤姆孙系数 μ 不一定为零
(B) 非理想气体的焦耳-汤姆孙系数 μ 一定不为零
(C) 理想气体不能用作电冰箱的工作介质
(D) 使非理想气体的焦耳-汤姆孙系数 μ 为零的 p, T 值只有一组

3. N_2 和 H_2 的混合气体经绝热可逆压缩过程, 其 ()

- (A) $\Delta U=0$ (B) $\Delta F=0$ (C) $\Delta S=0$ (D) $\Delta G=0$.

4. 某一强电解质 $M^+ \nu, X^- \nu$, 则其平均活度 a_{\pm} 与活度 a_b 之间的关系是 ()。

- (A) $a_{\pm} = a_b$ (B) $a_{\pm} = (a_b)^2$ (C) $a_{\pm} = a_b^{\nu}$ (D) $a_{\pm} = (a_b)^{1/\nu}$

5. 在冬季进行建筑施工时, 为了保证施工质量, 常在浇注混凝土时加入少量盐类, 其主要作用是 ()。

- (A) 增加混凝土的强度 (B) 防止建筑物被腐蚀
(C) 降低混凝土的固化温度 (D) 吸收混凝土的水分

6. 已知下列反应的平衡常数: $H_2(g) + S(s) = H_2S(g)$, K_1 ; $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$, K_2 。则反应 $H_2(g) + SO_2(g) = O_2(g) + H_2S(g)$ 的平衡常数为 ()。

- (A) K_1+K_2 (B) $K_1 - K_2$ (C) K_1K_2 (D) K_1/K_2

7. 下面关于催化剂的叙述中, 不正确的是 ()。

- (A) 催化剂不影响平衡常数 (B) 催化剂降低了反应的活化能
(C) 催化剂加速反应但不参与反应 (D) 催化剂只加速热力学上可行的反应

8. 开始用等量的 $HCl(g)$ 和 $NH_3(g)$ 组成的系统中, 反应: $HCl(g) + NH_3(g) = NH_4Cl(s)$ 达到平衡时的自由度 f 为 ()。

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 5

9. 若 A 和 B 可形成最高恒沸混合物, 则对任意比例的 A+B 系统蒸馏。馏出物为 ()。

- (A) 纯 B (B) 纯 A (C) 最高恒沸混合物 (D) 不一定

10. 25 °C 时, H_2 在锌上的超电势为 0.7 V, $\phi^{\theta}(Zn^{2+}/Zn) = -0.763$ V, 电解一含有 Zn^{2+} ($a=0.01$) 的溶液, 为了不使 H_2 析出, 溶液的 pH 值至少应控制在 ()。

- (A) $pH > 2.06$ (B) $pH > 2.72$ (C) $pH > 7.10$ (D) $pH > 8.02$

11. 已知 $\phi^{\theta}(Fe^{2+}/Fe) = -0.440$ V, $\phi^{\theta}(Ca^{2+}/Ca) = -2.866$ V, $\phi^{\theta}(Zn^{2+}/Zn) = -0.7628$ V, $\phi^{\theta}(Cu^{2+}/Cu) = 0.337$ V。通电于含有相同浓度的 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的电解质溶液, 当不考

考虑超电势时，在电极上金属析出的次序是（）。

- (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) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$

12. 在下列描述一级反应的特征中，不正确的是（）。

- (A) $\ln[c/c_0]$ 对时间 t 作图将为一条直线 (B) 半衰期与反应物起始浓度成反比
(C) 反应物消耗的百分数相同时所需的时间一样（同一反应） (D) 速率常数的单位为 $[\text{时间}]^{-1}$

13. 某反应的反应物消耗一半的时间正好是反应物消耗 $1/4$ 的时间的 2 倍，则该反应的级数是（）。

- (A) 0.5 级反应 (B) 0 级反应 (C) 1 级反应 (D) 2 级反应

14. 半径为 0.01 m 的球形肥皂泡的表面张力为 $0.025 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，其附加压力为（） $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

- (A) 0.025 (B) 0.25 (C) 2.5 (D) 10

15. 大分子（天然的或人工合成的）化合物水溶液与憎液溶胶在性质上最根本的区别是（）。

- (A) 前者是均相系统，后者为多相系统
(B) 前者是热力学稳定系统，后者为热力学不稳定系统
(C) 前者的粘度大，后者的粘度小
(D) 前者对电解质的稳定性较大，而后者加入少量的电解质就引起聚沉。

二、计算题(每小题 11 分，共 99 分)

16. 今有 2.0 摩尔理想气体始态为 273 K、1000 kPa，令其反抗恒定的 100 kPa 外压膨胀到体积为原来的 10 倍，压力等于外压。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。已知气体的 $C_{V,m} = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

17. 在 $T = 263 \text{ K}$ 和 $p = p^\ominus$ 时， $1.0 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，求凝固过程的 ΔS ，并判断过程的可逆性。已知：水在 273 K 凝固潜热为 $-6004 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水的比热为 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，冰的比热为 $36.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

18. 将丁烯脱氢制取丁二烯的反应如下：



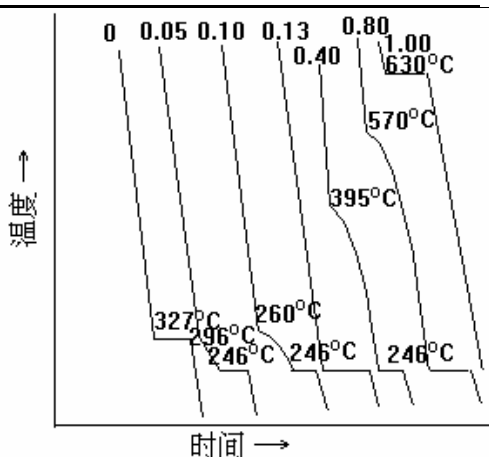
各物质在 298 K 时的有关数据为：

物质	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$	$\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-0.125	110.06	0
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	305.3	278.5	130.6

- (1) 计算该反应 298 K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ ；
(2) 计算该反应 298 K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K_p^\ominus ；
(3) 计算该反应 830 K 的 K_p^\ominus （假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变化）；
(4) 按丁烯与水蒸气物质的量比为 1:15 加入惰性气体水蒸气，则反应在 830 K， p^\ominus 条件下进行时 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ 的平衡转化率为多少？

19. 根据 Pb-Sb 体系的步冷曲线（右图所示，图中每条步冷曲线上面的数字为体系中 Sb 的质量分数），绘制 Pb-Sb 相图（示意图），并回答：

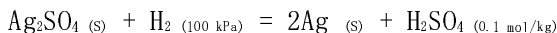
- (1) 指明各相区的相数、相态及自由度。
(2) 指明三相平衡线及其平衡相。



20、298 K 时, 某一电导池中充以 0.1 mol/dm^3 的 KCl

溶液 (其电导率 $k=0.1411 \text{ S/m}$), 其电阻为 525Ω , 若在电导池内充以 0.1 mol/dm^3 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 则电阻为 2030Ω 。(1) 求 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的电离度和电离常数;(2) 若该电导池内充以纯水, 电阻为多少? 已知此时纯水的电导率为 $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。已知 $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-)=1.98 \times 10^{-2} \text{ S m}^2/\text{mol}$, $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+)=73.4 \times 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol}$ 。

21、298 K 时标准压力下 ($P^\ominus=100 \text{ kPa}$), 有下列化学反应:



已知, $\phi^\ominus(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag})=0.627 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.799 \text{ V}$ 。

(1) 试为该化学反应设计一可逆电池, 并写出其电极和电池反应进行验证。

(2) 计算该电池的电动势 E , 设活度系数等于 1。

(3) 计算 Ag_2SO_4 的活度积 K_{sp} 。

22、518 °C 乙醛气相热分解反应: $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$

设反应历程为:



(1) 试用稳态近似法推导以甲烷生产速率来表示的微分方程。

(2) 写出该反应的表现活化能与基元反应活化能的关系。如果键能 $E_{\text{C-C}}=85 \text{ Kcal/mol}$, $E_{\text{C-H}}=101 \text{ Kcal/mol}$, 试估算该反应表现活化能为多少?

23、双光气分解反应: $\text{ClCOOCCl}_3 (\text{g}) = 2\text{COCl}_2 (\text{g})$

为一级反应。将一定量的双光气迅速引入一个 280°C 的容器中, 751 秒后测得系统压力为 2710 Pa ; 经很长时间反应后系统压力为 4008 Pa 。305 °C 时重复该实验, 经 320 秒后系统压力为 2838 Pa ; 反应完了后系统压力为 3554 Pa 。计算该反应的活化能。

24、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)

三、简答题(前面 25、26 和 27 每小题 5 分, 28 题 6 分, 共 21 分)

25、用 AlCl_3 在热水中水解来制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶 (Al^{3+} 过量), 试写出其胶团的结构式(胶团的结构表示式), 并标出胶核、胶粒和胶团。

26、北方冬天吃梨前, 先将冻梨放入凉水中浸泡一段时间。发现冻梨表面结了一层薄冰, 而里面却解冻了, 这是什么道理?

27、指出下列式子中哪个是偏摩尔量, 哪个是化学势?

(1) $(\partial A / \partial n_i)_{T, p, n_j}$; (2) $(\partial H / \partial n_i)_{T, p, n_j}$; (3) $(\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}$;

(4) $(\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j}$; (5) $(\partial G / \partial n_i)_{T, V, n_j}$; (6) $(\partial H / \partial n_i)_{S, p, n_j}$;

(7) $(\partial V / \partial n_i)_{T, p, n_j}$; (8) $(\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j}$; (9) $(\partial S / \partial n_i)_{T, p, n_j}$

28、试叙述毛细凝聚的物理化学原理, 并举出与此原理有关的一个例子。