

# 温州大学

## 2009 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)(允许带普通科学计算器)

### 一、认知题 (共 30 分)

1. (本题 10 分) 找出下表中栏目 I 与栏目 II 内容的对应关系 (在答题纸上答题时用箭头“→”将对应的字母编号联系起来即可, 并按序排列):

I 公式、方程或定律	II 物理化学现象、规律或理论
(a) 克劳修斯(Clausius)不等式	(A) 丁达尔(Tyndall)现象
(b) 麦克斯韦(Maxwell)关系式	(B) 过渡态理论
(c) 玻耳兹曼(Boltzmann)公式	(C) 电解质溶液理论
(d) 卡诺(Carnot)定律	(D) 固体表面单分子层吸附
(e) Gibbs-Duhem 公式	(E) 反应焓变与温度的关系
(f) 化学反应等温方程式	(F) 弯曲液面的饱和蒸气压
(g) Gibbs-Helmholtz 方程	(G) 溶胶的稳定与聚沉
(h) 范特霍夫(van't Hoff)公式	(H) 热力学第二定律
(i) 基希霍夫(Kirchhoff)定律	(I) 弯曲液面的附加压力
(j) 德拜-许克尔(Debye-Hückel)公式	(J) 溶液表面的吸附
(k) 克拉贝龙(Clapeyron)方程	(K) 熵和热力学概率的关系
(l) BET 公式	(L) 简单平衡系统热力学函数之间的关系
(m) 亨利(Henry)定律和 Raoult 定律	(M) Gibbs 自由能与温度的关系
(n) 瑞利(Rayleigh)公式	(N) 多组分系统中偏摩尔量之间的关系
(o) 杨-拉普拉斯(Young-Laplace)公式	(O) 稀溶液的依数性—渗透压
(p) DLVO 理论	(P) 单组分系统的两相平衡
(q) 开尔文(Kelvin)公式	(Q) 稀溶液的经验定律
(r) 艾林(Eyring)方程	(R) 热机效率问题
(s) 吉布斯(Gibbs)吸附公式	(S) 化学反应的 $\Delta_r G_m$
(t) 兰缪尔(Langmuir) 等温式	(T) 多分子层吸附理论

2. (本题 20 分) 是非题 (正确的答 “Y”, 错误的答 “N”, 答案请按序写在答题纸上)

- (1) 热力学的不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程。
- (2) 理想气体在等温可逆压缩过程中环境对体系作最大功。
- (3) 当某系统的热力学能  $U$  (即内能) 和体积  $V$  恒定时,  $\Delta S < 0$  的过程不可能发生。
- (4) 凡熵增加的过程都是自发过程。
- (5) 纯水在三相点和冰点时都是三相共存, 根据相律, 这两点的自由度应该为零。
- (6) 平衡常数改变了, 平衡一定会移动; 反之平衡移动了, 平衡常数也一定改变。
- (7) 某电解质溶液中若有  $n$  种离子, 则溶液的总电导  $G = 1 / \sum_{i=1}^n R_i$ 。
- (8) 利用电动势法可以测定水的离子积常数  $K_w$ 。
- (9) 粗锌 (主要含杂质 Cu、Fe 等) 比纯锌更容易在稀的  $H_2SO_4$  水溶液中溶解。
- (10) 对于  $\frac{1}{2}$  级的化学反应  $R \rightarrow P$ , 其半衰期  $t_{1/2} = (2 - \sqrt{2})k^{-1}[R]_0^{1/2}$ 。

## 二、选择题 (共 30 分, 请将答案按序写在答题纸上)

3. (本题 2 分) 某高压容器中盛有的气体可能是  $O_2$ 、Ar、 $CO_2$ 、 $NH_3$  中的某一种, 在 298K 时由  $5dm^3$  绝热可逆膨胀到  $6dm^3$ , 温度降低 21K, 则容器中的气体估计是哪一种?

- (A)  $O_2$             (B)  $CO_2$             (C)  $NH_3$             (D) Ar

4. (本题 2 分) 在 298.15K 和 100kPa 下, 将金属铅 Pb 与醋酸铜  $Cu(Ac)_2$  溶液的置换反应  $Pb + Cu(Ac)_2 = Cu \downarrow + Pb(Ac)_2$ , 安排在可逆电池中进行时, 对外作功 91.84 kJ, 同时电池吸热 213.6 kJ, 则该过程中内能  $U$  和熵  $S$  的变化怎样? 请在下列四个选项中选择  
一个正确答案。

- (A)  $\Delta U > 0, \Delta S > 0$             (B)  $\Delta U < 0, \Delta S < 0$   
(C)  $\Delta U > 0, \Delta S < 0$             (D)  $\Delta U < 0, \Delta S > 0$

5. (本题 2 分) 金属活泼性排在  $H_2$  之前的金属离子, 如  $Na^+$  能优先于  $H^+$  在汞阴极上析出, 这是由于什么原因? 请在下列四个选项中选择一个正确答案。

(A)  $\phi^\theta(Na^+/Na) < \phi^\theta(H^+/H_2)$

(B)  $\eta(Na) < \eta(H_2)$

(C)  $\phi(Na^+/Na) < \phi(H^+/H_2)$

(D)  $H_2$  在汞上析出有很大的超电势, 以至于  $\phi(Na^+/Na) > \phi(H^+/H_2)$

6. (本题 2 分) 1-1 级对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , 由纯 A 开始, 进行到  $c_A = c_B$  的时间  $t$  为多少? 请在下列四个选项中选择一个正确答案。

(A)  $t = \ln\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)$

(B)  $t = \frac{1}{k_1 - k_{-1}} \ln\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)$

(C)  $t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln\left(\frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}}\right)$

(D)  $t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln\left(\frac{k_1}{k_1 - k_{-1}}\right)$

7. (本题 2 分) 某反应只有一种反应物, 其转化率达到 75% 的时间是转化率达到 50% 的时间的两倍, 反应转化率达到 64% 的时间是转化率达到  $x\%$  的时间的两倍, 则  $x$  为多少? 请在下列四个选项中选择一正确答案。

(A) 32

(B) 36

(C) 40

(D) 60

8. (本题 2 分) 基元反应  $aA + dD \rightarrow gG$  的速率表达式中, 不正确的是下列四个选项中的哪一项?

(A)  $-d[A]/dt = k_A[A]^a[D]^d$

(B)  $-d[D]/dt = k_D[A]^a[D]^d$

(C)  $d[G]/dt = k_G[G]^g$

(D)  $d[G]/dt = k_G[A]^a[D]^d$

9. (本题 2 分) 在空间轨道站中, 漂浮着一个足够大的水滴, 当用一内壁干净、外壁油污的毛细管接触水滴时可观察到什么现象? 请在下列四个选项中选择一个正确答案。

(A) 水不进入毛细管

(B) 水进入毛细管并达到一定高度

(C) 水进入毛细管直到另一端

(D) 水部分进入毛细管并从另一端出来, 形成两端有水球

10. (本题 2 分) 20 °C 时将 68.4 g 蔗糖 ( $M_r = 342.3$ ) 溶于 1 kg 水中, 所形成溶液的密度  $\rho$  为  $1.024 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。当用半透膜使之与纯水隔开时, 须在溶液一方加压以阻止水的渗入, 则所需该溶液液柱高度  $h$  约为多少? 请在下列四个选项中选择一个正确答案。

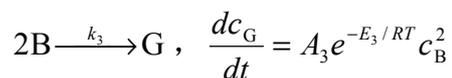
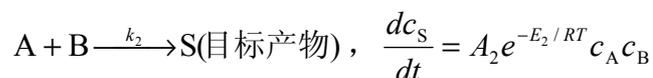
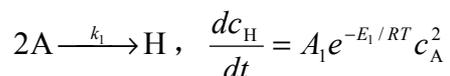
(A) 46.5 m

(B) 456 m

(C) 4.65 m

(D) 0.456 m

11. (本题 2 分) 反应物 A 和 B 所组成的体系中存在下列反应:



为有利于 S 的生成, 可采取的正确措施是下列四个选项中的哪一项?

(A) 若  $E_2 > E_1, E_3$ , 则应尽可能选择低温下反应

(B) 若  $E_2 < E_1, E_3$ , 则应尽可能选择高温下反应

(C) 若  $E_1 > E_2 > E_3$ , 则应选择中温下反应

(D) 无法通过控制反应温度来达到目的

12. (本题 2 分) 硫酸与水可形成  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  三种水合物, 问在 101.325 kPa 下能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有几种? 请在下列四个选项中选择一个正确答案。

(A) 3 种

(B) 2 种

(C) 1 种

(D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存

13. (本题 2 分) 在某气体的  $p$ - $V$  图中,  $A \rightarrow B$  为恒温可逆变化,  $A \rightarrow C$  为绝热可逆变化,  $A \rightarrow D$  为多方不可逆变化。这三个过程的终点 B、C、D 的体积相等。关于终点温度, 下述各关系中哪一个是错误的?

(A)  $T_B > T_C$

(B)  $T_C > T_D$

(C)  $T_B > T_D$

(D)  $T_D > T_C$

14. (本题 2 分) 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + \alpha p$  ( $\alpha > 0$ , 常数), 则下述关系式中哪一个是正确的?

(A)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

(B)  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = 0$

(C)  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0$

(D)  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = 0$

15. (本题 2 分) 单原子分子理想气体的  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ , 体系温度由  $T_1$  变到  $T_2$  时, 等压过程的熵变  $\Delta_p S$  与等容过程熵变  $\Delta_v S$  之比是下列四个选项中的哪一项?

(A) 1 : 1

(B) 2 : 1

(C) 3 : 5

(D) 5 : 3

16. (本题 2 分) 298K 时,  $\text{HCl}(\text{g}, M_r=36.5)$  溶解在甲苯中的亨利常数为  $245 \text{ kPa}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 当  $\text{HCl}(\text{g})$  在甲苯溶液中的浓度达 2% 时,  $\text{HCl}(\text{g})$  的平衡压力为多少?

(A) 138 kPa (B) 11.99 kPa

(C) 4.9 kPa (D) 49 kPa

17. (本题 2 分) 饱和溶液中溶剂的化学势  $\mu$  与纯溶剂的化学势  $\mu^*$  的关系是下列四个选项中哪一项?

(A)  $\mu = \mu^*$  (B)  $\mu > \mu^*$

(C)  $\mu < \mu^*$  (D) 不能确定

### 三、填空题 (共 30 分, 请将答案按序写在答题纸上)

18. (本题 4 分) 已知  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔反应焓为  $\Delta_r H_{m,1}^\ominus = -390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔反应焓为  $\Delta_r H_{m,2}^\ominus = -566 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{CO}(\text{g})$  的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_;  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓为  $\Delta_f H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

19. (本题 2 分) 313 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 21 倍, A、B 两液体形成理想液态混合物。若气相中 A 和 B 的摩尔分数相等, 则液相中 A 和 B 的摩尔分数比  $x_A / x_B =$  \_\_\_\_\_。

20. (本题 2 分) 试写出  $\text{CuCl}_2$  水溶液的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  与电解质整体活度  $a$  及质量摩尔浓度  $b$  之间的定量关系  $\gamma_{\pm} =$  \_\_\_\_\_。

21. (本题 4 分)  $^{60}\text{Co}$  广泛用于癌症治疗, 其半衰期为 5.26 a (a 表示年), 则其蜕变速率常数 = \_\_\_\_\_, 某医院购得该同位素 20 mg, 10 a 后剩余 \_\_\_\_\_ mg。

22. (本题 2 分) 一定温度下, 若反应  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$  的标准平衡常数为  $K_1^\ominus$ , 则反应  $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $K_2^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

23. (本题 4 分) 已知某药物在一定温度下每小时分解率与其浓度无关, 速率系数  $k$  与温度  $T$  的关系如下:

$$\ln(k/\text{h}^{-1}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.4000$$

(1) 若此药物分解 30% 即算失效, 问在  $30^\circ\text{C}$  保存有效期为若干? \_\_\_\_\_。

(2) 欲使有效期长达 2 年以上, 保存温度不能超过多少  $^\circ\text{C}$ ? \_\_\_\_\_。

24. (本题 2 分) 某平行反应  $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} C \\ \xrightarrow{k_2} D \end{cases}$ ,  $k_1$  和  $k_2$  的单位均为  $\text{min}^{-1}$ , 则 A 的半衰期表达式

为  $t_{1/2} =$  \_\_\_\_\_。

25. (本题 2 分)  $1\text{mol}$  始态为  $100^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  的水在真空容器中完全蒸发为  $100^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  的水蒸气, 此过程的  $W$  \_\_\_\_\_,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_。

(填入  $>0$ ,  $<0$ ,  $=0$  或 不能确定)

26. (本题 2 分)  $-10^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  的过冷水的化学势  $\mu_l$  \_\_\_\_\_ 同温同压下冰的化学势  $\mu_s$ 。(填入  $>$ ,  $<$ ,  $=$  或 不能确定)

27. (本题 2 分) 某反应速率常数与各基元反应速率常数的关系为  $k = k_1 \left( \frac{3k_2}{k_3} \right)^2$ , 则该反应

的表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能 ( $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$ 、 $E_{a3}$ ) 之间的关系为 \_\_\_\_\_。

28. (本题 4 分) 写出下列电池的电极反应和电池反应:  $\text{Sb(s)}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})|\text{KOH(m)}|\text{H}_2(p^\theta)|\text{Pt}$

电极反应: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

电池反应: \_\_\_\_\_

#### 四、计算题（共 60 分，请将各题解答过程按题序写在答题纸上）

29. （本题 5 分）恒温恒压下，将 2mol 的液体 A 和 3mol 的液体 B 混合，得到混合物的体积为  $140\text{ cm}^3$ 。现在该混合物中加入  $0.0001\text{ mol}$ （极少量）液体 A 后，测得混合物体积增加了  $0.002\text{ cm}^3$ ，求 A 和 B 的偏摩尔体积。

30. （本题 15 分）2mol 单原子理想气体由  $300\text{ K}$ 、 $2p^\theta$  的始态绝热可逆膨胀至  $p^\theta$ ，求此过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $Q$  和  $W$ 。

31. （本题 15 分） $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$  分解计量方程为：



设气相为理想气体， $298\text{ K}$  时各物质的  $\Delta_f H_m^\theta$ 、 $S_m^\theta$  如下：

	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-506.14	167.36
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	-30.57	121.71
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.15	213.64

(1) 求  $298\text{ K}$ 、 $100\,000\text{ Pa}$  下， $1\text{ mol Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$  完全分解时吸收的热量；

(2) 求  $298\text{ K}$  下  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$  的分解压力；

(3) 假设反应焓变与温度无关，求  $383\text{ K}$  下  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  分解时的平衡压力。

32. （本题 10 分）反应  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$  的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{1/2}c_B^{3/2}$$

(1) 若初始浓度  $c_{A,0} = 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $c_{B,0} = 0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。300 K 下反应 20 s 后

$c_A = 0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，问继续反应 20 s 后  $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上，恒温 400 K 下反应 20 s 后， $c_A = 0.003918\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，求该反应的活化能  $E_a$ 。

33. (本题 15 分)用 Pt 作电极电解  $\text{SnCl}_2$  水溶液, 在阴极上因  $\text{H}_2$  有超电势故只析出  $\text{Sn}(\text{s})$ , 在阳极上析出  $\text{O}_2$ 。已知  $a_{\text{Sn}^{2+}} = 0.10$ ,  $a_{\text{H}^+} = 0.010$ ,  $\text{O}_2$  在阳极上析出的超电势为  $0.500 \text{ V}$ 。已知:  $\phi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.140 \text{ V}$ ,  $\phi^\theta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ 。

(1) 写出电极反应, 计算实际分解电压;

(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为  $0.500 \text{ V}$ , 试问要使  $a_{\text{Sn}^{2+}}$  降至何值时才开始析出氢气?