

温州大学

2010 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)

一、单选题 (每题 2 分, 共 60 分)

1. 将一杯水放在刚性绝热箱内, 若以箱及其内的空气和杯中的水作为体系, 则体系应为:

- (A) 孤立体系 ; (B) 敞开体系 ;
(C) 封闭体系 ; (D) 绝热体系 。

2. 克劳修斯不等式亦即热力学第二定律的数学表达式为 $\Delta S - \sum \delta Q/T \geq 0$ (不可逆, " $>$ "; 可逆, " $=$ "), 下列叙述中不正确的是:

- (A) 仅适用于隔离系统;
(B) 任何实际过程 (亦即不可逆过程) 只能沿着热温商之和小于系统熵变的方向进行;
(C) $\sum \delta Q/T$ 是一个过程量, 而 ΔS 仅决定于始、终态;
(D) ΔS 与 $\sum \delta Q/T$ 的差值越大, 过程的不可逆程度越大。

3. $1\text{mol C}_6\text{H}_6$ (1) 可逆蒸发成气态苯的过程中:

- (A) $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$ (B) $\Delta S > 0$, $\Delta G = 0$, $\Delta F < 0$
(C) $\Delta S > 0$, $\Delta G > 0$, $\Delta F > 0$ (D) $\Delta S > 0$, $\Delta G = 0$, $\Delta F > 0$

4. 下列说法错误的是:

- (A) 形成理想液态混合物过程的混合性质是 $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ 。
(B) 偏摩尔量恰好又是化学势的热力学函数是 G 。
(C) 对于由 A 和 B 两组分组成的均相体系, 定温定压下再向该系统加入少量 A 或 B 时, A 的偏摩尔体积 V 增加, 则 B 的偏摩尔体积 V 减小。
(D) 组分 B 在平衡的两相中的偏摩尔体积一定相等。

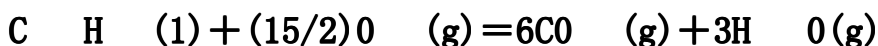
温州大学

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

5. 苯在一刚性绝热容器中燃烧:



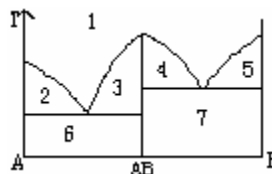
- (A) $\Delta U=0$, $\Delta H<0$, $Q=0$ (B) $\Delta U=0$, $\Delta H>0$, $W=0$
(C) $\Delta U=0$, $\Delta H=0$, $Q=0$ (D) $\Delta U\neq 0$, $\Delta H\neq 0$, $Q=0$

6. 反应 $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) = 2\text{HI}(g)$, 在 450°C 下的平衡常数 K 是 60, 在 450°C 时, 与 2mol H_2 和 0.3mol I_2 成平衡的 HI 的量应为多少?

- (A) 6 (B) $1/100$ (C) 36 (D) 条件不够, 不能计算

7. 对于 A、B 两组分凝聚体系相图 (见右图), 哪个相区的相态描述是不正确:

- (A) 3 区: $L(\text{溶液}) + \text{AB}(s)$
(B) 4 区: $L(\text{溶液}) + \text{AB}(s)$
(C) 5 区: $L(\text{溶液}) + \text{B}(s)$
(D) 6 区: $L(\text{溶液}) + \text{A}(s) + \text{AB}(s)$



8. 分子的平动, 转动和振动的能级间隔的大小顺序是:

- (A) 振动能 $>$ 转动能 $>$ 平动能 (B) 振动能 $>$ 平动能 $>$ 转动能
(C) 平动能 $>$ 振动能 $>$ 转动能 (D) 转动能 $>$ 平动能 $>$ 振动能

9. 反应物半衰期为 $(1/k)^{1/2}$ 的复杂反应是:

- (A) 平行反应 (B) 一级平行反应
(C) 直链反应 (D) 对峙反应

温州大學

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

10. 总反应的速率方程为: $-d[\text{COCl}_2]/dt = k[\text{COCl}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$, 此总反应为:

- (A) 1.5 级反应, 双分子反应;
- (B) 1.5 级反应, 不存在反应分子数;
- (C) 1.5 级反应, 单分子反应;
- (D) 不存在反应级数与反应分子数。

11. Langmuir 吸附理论中说法符合基本假定的是:

- (A) 固体表面均匀, 各处吸附能力相同
- (B) 吸附分子可以是单层或多层分子层
- (C) 被吸附分子间有作用, 互相影响
- (D) 吸附与解吸附之间很难建立动态平衡

12. 液相反应的简单机理如下 $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{[\text{AB}]} \text{生成物}$; 其中 $[\text{AB}]$ 称为:

- (A) 中间产物
- (B) 活化络合物
- (C) 缔合体
- (D) 遭遇对

13. 三种电解质 KOH(代号 1), CuSO_4 (代号 2), CaCl_2 (代号 3), 分别溶于水, 其浓度均为 $0.01\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$, 各溶液的离子平均活度 γ_{\pm} , $\gamma_{\pm 2}$, $\gamma_{\pm 3}$, 它们大小应为:

- (A) $\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3$
- (B) $\gamma_1 > \gamma_3 > \gamma_2$
- (C) $\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3$
- (D) $\gamma_1 > \gamma_3 > \gamma_2$

温州大学

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

14. Kohlrausch 离子独立移动定律只适用于:

- (A) 强电解质溶液 (B) 弱电解质溶液
(C) 任意浓度的电解质溶液 (D) 无限稀释的电解质溶液

15. 在用对消法测量电池的电动势的实验中, 必须用到:

- (A) 标准氢电极 (B) 甘汞电极
(C) 韦斯登电池 (D) 丹尼尔电池

16. 298K 时, 在下列电池

$\text{Pt} | \text{H}_2(\text{P}) | \text{H}^+(\text{=1}) || \text{CuSO}_4(0.01\text{mol} \cdot \text{kg}) | \text{Cu(s)}$

在左边溶液中通入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}$ KOH 溶液, 电池电动势将:

- (A) 升高 (B) 下降 (C) 基本不变 (D) 无法比较

17. 一储水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外以堵漏, 为了延长铁箱的使用寿命, 选用哪种金属为好?

- (A) 铜片; (B) 铁片; (C) 镀锡铁片; (D) 锌片。

18. 电解 H_2SO_4 水溶液, Ni 阴极上 H_2 的超电势为 0.35V, 当电流密度增加到原来数值的 8 倍时, 阴极的超电势是 0.46V. 若电流密度增加到 100 倍, 则阴极的超电势为:

- (A) 0.56V; (B) 0.59V; (C) 0.70V; (D) 1.01V

19. 由热力学基本关系式可以导出 $(\partial U / \partial V)$ 等于:

- (A) $(\partial G / \partial T)$ (B) $-P$ (C) $(\partial U / \partial S)$ (D) $(\partial G / \partial P)$

温州大学

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

20. A 与 B 组成双液系在某温度下发生分层现象, 达平衡后出现甲、乙两共轭层, 甲层富含 A, 乙层富含 B, 两者都是稀溶液, 这时有:

- (A) (甲层) > (乙层) (B) (甲层) < (乙层)
(C) (甲层) = (乙层) (D) (甲层) = (乙层)

21. (1) As_2O_3 (稀溶液) + $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$ (溶胶) + $3\text{H}_2\text{O}$

(2) 2HAuCl_4 (稀溶液) + 3HCHO (少量) + 11KOH
 $\rightarrow 2\text{Au}$ (溶胶) + 3HCOOK + 8KCl + $8\text{H}_2\text{O}$
 FeCl_3

(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (新鲜沉淀) $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ (溶胶)

(4) $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ (溶胶) + 3HCl

以上制备溶胶的方法中属于化学凝聚法的是:

- (A) (1) (2) (3) (B) (2) (3) (4)
(C) (1) (3) (4) (D) (1) (2) (4)

22. 欲加速连串反应的进行, 应:

- (A) 加大具有最大速率常数一步的速率
(B) 降低具有最高活化能一步的活化能
(C) 降低具有最低活化能一步的活化能
(D) 降低具有最大速率常数一步的速率

23. 用 Cu 电极电解 CuSO_4 溶液时, 溶液的 pH 值将

- (A) 增大 (B) 减小
(C) 不变 (D) 阴极区减小, 阳极区增大

温州大学

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

24. 甲溶液高分子浓度为 0.1 Kg m^{-3} , 平均相对分子质量为 500 Kg mol^{-1} , 乙溶液高分子浓度为 0.05 Kg M^{-3} , 平均相对分子质量为 100 Kg mol^{-1} , 假设甲乙溶液均为理想溶液. 它们的渗透压之比是:
(A) 0.6 (B) 0.4 (C) 1 (D) 2

25. 一反应的中间产物 B 的生成速率为 $\frac{dC}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B$, 该反应的机理是:

- (A) $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D \xrightarrow{k_3} C$ (B) $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$
(C) $A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} B \xrightarrow{k_3} C$ (D) $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

26. 若双分子化学反应的速率常数 $k = 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 则下述结论中不正确的是:

- (A) 反应物转化率 $y = 1 - \exp(-kt)$ (B) 反应总级数 n 表现为 2
(C) $t_{1/2} = 0.693 / (3 \times 10^{-5}) \text{ s}$ (D) C 对 t 作图为直线

27. 以 $100 \text{ cm}^3 0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液和 $10 \text{ cm}^3 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液混合以制备 AgCl 溶胶, 其胶团结构式为:

- (A) $\{ (\text{AgCl})_n \text{NO}_3^{x-} (n-x) \text{Ag}^+ \}^{x-} \cdot x \text{Ag}^+$
(B) $\{ (\text{AgCl})_n \text{Ag}^+ (n-x) \text{NO}_3^- \}^{x+} \cdot x \text{NO}_3^-$
(C) $\{ (\text{AgCl})_n \text{Cl}^- (n-x) \text{Na}^+ \}^{x-} \cdot x \text{Na}^+$
(D) $\{ (\text{AgCl})_n \text{Ag}^+ (n-x) \text{Cl}^- \}^{x+} \cdot x \text{Cl}^-$

28. 在晴朗的白昼, 天空呈蔚蓝色的原因是()。

- (A) 蓝光波长短, 透射作用显著
(B) 蓝光波长短, 散射作用显著
(C) 红光波长长, 透射作用显著
(D) 红光波长长, 散射作用显著

温州大学

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

29. 有一溶液含有 $0.01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ KNO}_3$, $0.15 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 和 $0.023 \text{ mol kg}^{-1} \text{ La}_2(\text{SO}_4)_3$, 该溶液的离子强度是:

- (A) 0.1 mol kg^{-1} ; (B) 0.45 mol kg^{-1} ; (C) $0.345 \text{ mol kg}^{-1}$; (D) $0.805 \text{ mol kg}^{-1}$

30. 称为催化剂毒物的主要行为是:

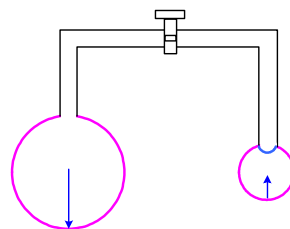
- (A) 和反应物之一发生化学反应 (B) 增加逆反应的速度
(C) 使产物变得不活泼 (D) 占据催化剂的活性中心

二、简答题(4 小题, 共 30 分)

1. (7 分) 运用所学知识, 解释为什么水的三相点温度为 273.16 K 、压力为 610.62 Pa , 而冰点为 273.15 K ?

2. (8 分) 为什么用交流电桥测定溶液的电导? 为什么用 1000 Hz (即 1 kHz , 每秒 1000 次) 频率测定溶液的电导?

3. (7 分) 一玻璃管中间有一个关闭的活塞, 左右两边分别有一大一小的肥皂泡, 若将活塞打开, 请问气泡大小有何变化? 平衡时两气泡半径之比为多少? 说明原因。



4. (8 分) 新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀中加入少量的稀 FeCl_3 溶液, 沉淀会溶解, 如再加入一定量的硫酸盐溶液, 又会析出沉淀, 请解释这个现象。

温州大学

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

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)

三、计算题 (6 小题, 每题 10 分, 共 60 分)

1. 查表得到 298K 时的下列数据:

物质	C(石墨)	H (g)	N (g)	O (g)	CO(NH ₂) ₂ (s)
S /J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	5.7	130.70	191.6	205.1	104.6
H /kJ · mol ⁻¹	-393.5	-285.8	-	-	-632.0

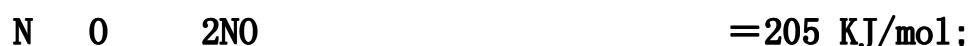
求 298K 时 CO(NH₂)₂ (s) 的标准生成自由能 $\Delta_f G^\circ$ 。

2、电池 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (b=0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=0.38) \mid \text{PbSO}_4 (\text{s}) \mid \text{Pb}$ 在 25℃ 时, $E=0.5477\text{V}$ 。

(1) 已知 $E^\circ(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = -0.763\text{V}$, 求 $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{Pb})$;

(2) 当 ZnSO_4 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E=0.523\text{V}$, 求该浓度下 ZnSO_4 的平均离子活度因子(系数) γ_{\pm} 为多少?

3. 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 的一个可能的历程是:



求这个反应的表现活化能。

4. 固态苯和液态苯的蒸气压 p 与温度 T 的关系分别如下所示:

$$\lg(p/\text{Pa}) = 11.971 - 2310 \text{ K}/T \quad 250 \text{ K} < T < 280 \text{ K}$$

$$\lg(p/\text{Pa}) = 10.087 - 1784 \text{ K}/T \quad 275 \text{ K} < T < 315 \text{ K}$$

试计算: (1) 苯的三相点温度及三相点时的蒸气压;

(2) 苯在三相点时的熔化焓及熔化熵。

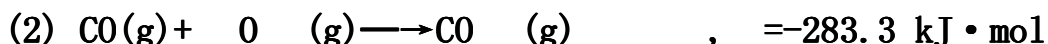
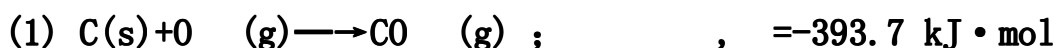
温州大學

2010 年硕士研究生招生入学考试试题

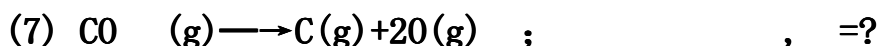
科目代码及名称: 818 物理化学 I 适用专业: 物理化学、有机化学

(请考生在答题纸上答题, 在此试题纸上答题无效)

5. 已知下述 4 个反应的热效应 (, 298K):



求下列三个反应的热效应:



6. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象, 在夏天的乌云中, 用飞机撒干冰微粒使气温骤降至 293K, 水蒸气的过饱和度 (p/p^0) 达到 4, 已知 293K 时水的 $\gamma = 0.07288 \text{ N m}^{-1}$, $\rho = 997 \text{ kg m}^{-3}$, 求 (1) 此时开始形成雨滴的半径; (2) 每滴雨中所含水分子数。