

# 汕头大学 2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 821

科目名称: 物理化学

适用专业: 无机化学、应用化学、工业催化、化学工程

## 考生须知

答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用黑色或蓝色钢笔(或签字笔、圆珠笔)作答, 答题要写清题号, 不必抄原题。

### 一、选择填空题(每小题 3 分, 共 90 分)

1、在  $100^{\circ}\text{C}$  和  $25^{\circ}\text{C}$  之间工作的热机, 其最大效率为:

- A、 100 %            B、 75 %            C、 25 %            D、 20 %

2、对于一定量的理想气体, 下列过程不可能发生的是:

- A、 恒温下绝热膨胀  
B、 恒压下绝热膨胀  
C、 吸热而温度不变  
D、 吸热, 同时体积又缩小

3、一定量的理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 等温压缩, (2) 绝热压缩到具有相同压力的终态, 以  $H_1$ ,  $H_2$  分别表示两个终态的焓值, 则有:

- A、  $H_1 > H_2$             B、  $H_1 = H_2$   
C、  $H_1 < H_2$             D、  $H_1 \geq H_2$

4、 $101.325\text{ kPa}$ ,  $-5^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 其体系熵变:

- A、  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{体系}} > 0$   
B、  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{体系}} < 0$   
C、  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{体系}} \leq 0$   
D、  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{体系}} = 0$

5、用  $130^{\circ}\text{C}$  的水蒸气(蒸气压为  $2.7p^{\ominus}$ )与  $1200^{\circ}\text{C}$  的焦炭反应生成水煤气:

$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ , 如果通入的水蒸气反应掉 70%, 问反应后混合气体中 CO 的分压为多少? 设总压  $2.7p^{\ominus}$  不变。

- A、  $0.72p^{\ominus}$             B、  $1.11p^{\ominus}$   
C、  $2.31p^{\ominus}$             D、  $1.72p^{\ominus}$

6、比较如下两筒氮气化学势的大小 ( $\gamma$  为逸度系数), 答案应为

# 汕头大学 2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

$N_2(g)$ , 1 mol, 300 K  
 $p^\ominus$ , 理想气体  
 $\mu_1$

$N_2(g)$ , 1 mol, 300 K  
 $10p^\ominus, \gamma=0.1$ , 实际气体  
 $\mu_2$

- A、  $\mu_1 > \mu_2$   
 B、  $\mu_1 < \mu_2$   
 C、  $\mu_1 = \mu_2$   
 D、 不能比较其相对大小

7、在  $0^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  的范围内, 液态水的蒸气压  $p$  与  $T$  的关系为:  $\lg(p/\text{Pa}) = -2265/T + 11.101$ ,

某高原地区的气压只有 59 995 Pa, 则该地区水的沸点为:

- A、 358.2 K      B、 85.2 K  
 C、 358.2  $^\circ\text{C}$       D、 373 K

8、  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $K_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液的离子强度为:

- A、  $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   
 B、  $7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   
 C、  $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   
 D、  $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

9、 NaCl 稀溶液的摩尔电导率  $A_m$  与  $\text{Na}^+$ 、  $\text{Cl}^-$  离子的淌度( $U_i$ )之间的关系为:

- A、  $A_m = U_+ + U_-$       B、  $A_m = U_+/F + U_-/F$   
 C、  $A_m = U_+F + U_-F$       D、  $A_m = 2(U_+ + U_-)$

10、在 298 K 时, 下述电池电动势为 0.456 V,  $\text{Ag} + \text{AgI}(s) | \text{KI}(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.905) | \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.820) | \text{Ag}_2\text{O}(s) | \text{Ag}(s)$  当电池反应进行至电子传输量为 1 mol 时, 这时电池反应数为:

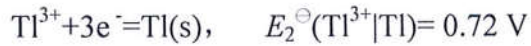
- A、  $5.16 \times 10^7$       B、  $1.9 \times 10^{-8}$   
 C、  $1.17 \times 10^8$       D、  $1.22 \times 10^9$

11、已知  $25^\circ\text{C}$  时, 电极反应  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$  的标准电极电势为  $\phi_1^\ominus = 0.401 \text{ V}$ , 则  $25^\circ\text{C}$  时, 电极反应  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$  的标准电极电势  $\phi_2^\ominus$  为 (设  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ )

- A、 -0.427 V  
 B、 0.401 V  
 C、 0.828 V  
 D、 1.229 V

12、已知  $\text{Ti}^+ + e^- = \text{Ti}(s)$ ,  $E_1^\ominus(\text{Ti}^+ | \text{Ti}) = -0.34 \text{ V}$

# 汕头大学 2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题



则  $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^{-} = \text{Tl}^{+}$  的  $E_3^{\ominus}$  值为:

A、 1.06 V

B、 0.38 V

C、 1.25 V

D、 0.83 V

13、放射性  $\text{Pb}^{201}$  的半衰期为 8 h, 1 g 放射性  $\text{Pb}^{201}$  在 24 h 后还剩下:

A、 1/8 g

B、 1/4 g

C、 1/3 g

D、 1/2 g

14、纯水的表面张力为  $\gamma_1$ , 某溶质的表面张力为  $\gamma_2$ , 且  $\gamma_2 > \gamma_1$ , 制成水溶液后, 溶质的表面浓度为  $c_s$ , 本体浓度为  $c$ , 则:

A、  $c_s > c$

B、  $c_s < c$

C、  $c_s = c$

D、  $c_s = 0$

15、同一液体, 其弯曲液面的蒸气压  $p_1$ , 水平面液面的蒸气压  $p_2$ , 在相同温度和外压下:

A、  $p_1 > p_2$

B、  $p_1 < p_2$

C、  $p_1 = p_2$

D、  $p_1 > p_2$  或  $p_1 < p_2$

16、298 K 时, 蒸气苯在石墨上的吸附, 符合 Langmuir 吸附等温式, 在 40 Pa 时,

覆盖度  $\theta = 0.05$ , 当  $\theta = 1/2$  时, 苯气体的平衡压力为:

A、 400 Pa

B、 760 Pa

C、 1 000 Pa

D、 200 Pa

17、若  $(\partial \ln p / \partial y_A)_T < 0$ , 即在气相中增加 A 组分的摩尔分数, 使总蒸气压降低, 则:

A、 液相中 A 的浓度大于它在气相中的浓度

B、 液相中 A 的浓度小于它在气相中的浓度

C、 液相中 A 的浓度等于它在气相中的浓度

D、 不能确定 A 在液相中或气相中哪个浓度大

# 汕头大学 2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

18、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{BaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{BaO}(\text{s})$ 及  $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的一个平衡物系, 其组分数为:

- A、2    B、3    C、4    D、5

19、对二级相变而言, 则

A、 $\Delta_{\text{相变}}H=0$ ,  $\Delta_{\text{相变}}V<0$

B、 $\Delta_{\text{相变}}H<0$ ,  $\Delta_{\text{相变}}V=0$

C、 $\Delta_{\text{相变}}H<0$ ,  $\Delta_{\text{相变}}V<0$

D、 $\Delta_{\text{相变}}H=0$ ,  $\Delta_{\text{相变}}V=0$

20、在 298 K 时,  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液的平均活度系数  $\gamma_{\pm, 1}$  与  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaSO}_4$  溶液的平均活度系数  $\gamma_{\pm, 2}$  相比较是:

A、 $\gamma_{\pm, 1} > \gamma_{\pm, 2}$

B、 $\gamma_{\pm, 1} < \gamma_{\pm, 2}$

C、 $\gamma_{\pm, 1} = \gamma_{\pm, 2}$

D、无法比较

21、 $\text{AgCl}$  在以下溶液中溶解度递增次序为:

(a)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$     (b)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$     (c)  $\text{H}_2\text{O}$

(d)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$     (e)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaBr}$

A、(a) < (b) < (c) < (d) < (e)

B、(b) < (c) < (a) < (d) < (e)

C、(c) < (a) < (b) < (e) < (d)

D、(c) < (b) < (a) < (e) < (d)

22、25°C 时, 水的表面张力为  $0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水的饱和蒸气压为 3168 Pa, 若此水中有一个半径为  $2 \times 10^{-6} \text{ m}$  的空气泡, 则气泡中水蒸气的含量为:

A、 $x_{\text{水}}=0.0440$

B、 $x_{\text{水}}=0.0313$

C、 $x_{\text{水}}=0.0215$

D、 $x_{\text{水}}=0.0183$

23、体温计打碎后, 落在水泥地面上的水银基本呈球形, 这说明:

A、 $\gamma_{\text{汞}} + \gamma_{\text{汞-水泥地面}} < \gamma_{\text{水泥地面}}$

B、 $\gamma_{\text{汞}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$

C、 $\gamma_{\text{汞}} < \gamma_{\text{水泥地面}}$

D、 $\gamma_{\text{汞}} + \gamma_{\text{汞-水泥地面}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$

24、混合等体积的  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KI}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  溶液, 得到一溶胶体系, 分别加入 (1)  $\text{MgSO}_4$ ; (2)  $\text{CaCl}_2$ ; (3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 则其聚沉能力大小是:

A、(1) > (2) > (3)

# 汕头大学 2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

B、(2) > (1) > (3)

C、(3) > (1) > (2)

D、(3) > (2) > (1)

25、CO 晶体的标准摩尔残余熵是由于\_\_\_\_\_而产生的, 其  $S_m^\ominus$  残余 = \_\_\_\_\_。

26、正常沸点时, 物质 B 的气相化学势  $\mu_B(g)$  与液相化学势  $\mu_B(l)$  的大小关系为\_\_\_\_\_, 此时若保持压力(101 325 Pa)不变而升高温度, 则气相化学势  $\mu(g)$  将\_\_\_\_\_。液相化学势  $\mu_B(l)$  将\_\_\_\_\_。  $d\mu_B(g)$  与  $d\mu_B(l)$  绝对值的大小关系为\_\_\_\_\_。

27、某二组分溶液中组分 A 和 B 对 Raoult 定律均产生负偏差。则活度系数  $\gamma_A$  \_\_\_\_\_0;  $\gamma_B$  \_\_\_\_\_0; 其超额 Gibbs 自由能  $G^E$  \_\_\_\_\_0。(填>, =, <)

28、在锌电极上,  $H_2$  的超电势为 0.75 V, 电解一含  $Zn^{2+}$  的浓度为  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液, 为了不使  $H_2(g)$  析出, 问溶液的 pH 值应控制在\_\_\_\_\_。  
已知 25°C 时,  $\phi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.763 \text{ V}$ 。

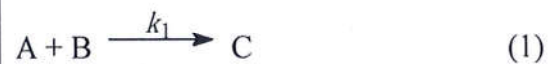
29、实验测得反应:  $2A + B \longrightarrow 2C + D$  的速率方程为:

$r = k[A][B]$ , 反应历程为:



则  $k_1$  与  $k$  的关系为\_\_\_\_\_。

30、在下列反应历程中(P 是最终产物, C 是活性中间物)



如果  $k_2 \gg k_3$ , 则生成 P 的速率方程  $d[P]/dt =$  \_\_\_\_\_。

二、(15 分) 已知气相反应  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$  的标准平衡常数  $K_c^\ominus$  与  $T$  的函数关系为:

$$\lg K_c^\ominus = 10\,373/(T \cdot K^{-1}) + 2.222 \lg(T/K) - 14.585 \quad (c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

# 汕头大学 2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

上述反应可视为理想气体反应。

(1) 求该反应在 1000 K 时的  $\Delta_r U_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(2) 在 1000 K,  $2 \times 101\,325$  Pa 下若有  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$  的混合气体, 其中  $\text{SO}_2$  占 20%,  $\text{O}_2$  占 20% (体积分数), 试判断在此条件下反应的方向?

三、(15 分) 甲苯加氢脱烷基反应为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$

若按下述历程进行:



试证明苯的生成速率可用下式表示:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$$

若键能  $\varepsilon(\text{C}_6\text{H}_6\text{-CH}_3) = 380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\varepsilon_{\text{H-H}} = 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  试估算反应 (1)(2)(4) 的活化能? 并求出反应的表观活化能  $E_a$ 。

四、(15 分) 303.15 K 时, 1 mol 某理想气体从压力为 810.6 kPa 经等温可逆过程变化到压力为 101.3 kPa, 求该过程的  $Q, W, \Delta U_m, \Delta H_m, \Delta S_m, \Delta A_m, \Delta G_m$ 。

五、(15 分) 电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$  298 K 时,  $E = 1.228 \text{ V}$ ,

$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A、求该电池的  $(\partial E / \partial T)_p$

B、已知 273—298 K 间,  $\Delta_r H_m^\ominus$  为常数, 求 273 K 时之  $E$  值。