

# 汕头大学 2013 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、某一个二组分系统溶液由  $2.0\text{mol}A$  和  $1.5\text{mol}B$  混合而成，其体积  $V$  为  $425\text{cm}^3$ ，若此溶液中组分  $A$  的偏摩尔体积  $V_A = 25.0\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则组分  $B$  的偏摩尔体积  $V_B$  为：

A、 $200\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  B、 $250\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

C、 $300\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  D、 $350\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

2、对于 *Donnan* 平衡，下列哪种说法是正确的：

A、膜两边同一电解质的化学势相同

B、膜两边带电离子的总数相同

C、膜两边同一电解质的浓度相同

D、膜两边的离子强度相同

3、 $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ ,  $1\text{mol}H_2O(l)$  向真空完全蒸发为同温同压下水蒸气，则 *Gibbs* 自由能及熵变化为：

A、 $\Delta G > 0, \Delta S > 0$  B、 $\Delta G > 0, \Delta S < 0$

C、 $\Delta G = 0, \Delta S = 0$  D、 $\Delta G = 0, \Delta S > 0$

4、林德曼反应理论主要解释：

A、气相双分子反应 B、气相单分子反应

C、气相三分子反应 D、气相单分子和三分子反应

5、在定温定压下，溶剂  $A$  和溶质  $B$  形成一定浓度的稀溶液，若采用浓度表示法不同时，则：

A、溶液的活度系数值不变 B、溶液的标准化学势相同

C、溶液中  $A$  和  $B$  的活度系数相同 D、溶液中  $A$  和  $B$  的化学势均有定值

6、已知  $\mu_{LiCl}^\ominus(\text{晶体}) = -384\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则  $Li-Cl_2$  电池： $Li / LiCl(\text{饱和溶液}) | Cl_2(p^\ominus) | Pt$  的标准电动势约为：

A、 $1V$  B、 $2V$  C、 $3V$  D、 $4V$

7、往水中加入表面活性剂以后：

A、 $\frac{d\gamma}{dc} > 0$ ，产生正吸附 B、 $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ ，产生正吸附

# 汕头大学 2013 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

C、 $\frac{d\gamma}{dc} > 0$ ，产生负吸附 D、 $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ ，产生负吸附

8、在一般情况下，电位梯度只影响：

A、电导率 B、离子迁移速率 C、离子迁移数 D、离子摩尔电导

9、恒压下无相变的单组分系统的焓随温度上升而：

A、增加 B、减少 C、不变 D、变化不定

10、系统经历一个不可逆绝热过程，可以肯定的是：

A、系统的熵增加 B、环境的熵一定增加

C、系统吸热大于所做的功 D、系统吸热小于所做的功

11、 $\text{NaCl}$  水溶液和定压纯水经半透膜达成渗透平衡，该体系的自由度为多少：

A、1 B、2 C、3 D、4

12、一个化学体系吸收了光子后，将引起下列哪种过程：

A、引起化学反应 B、产生荧光

C、发生无辐射跃迁 D、过程不能确定

13、吸附理论主要用来描述：

A、均相催化 B、多相催化 C、酸碱催化 D、酶催化

14、 $\text{CaCO}_3(s)$ ,  $\text{CaO}(s)$ ,  $\text{BaCO}_3(s)$ ,  $\text{BaO}(s)$  及  $\text{CO}_2$  构成一个平衡体系，其自由度为：

A、1 B、0 C、2 D、3

15、由纯物质形成理想溶液时：

A、 $\Delta_{\text{mix}}S = 0$  B、 $\Delta_{\text{mix}}G < 0$  C、 $\Delta_{\text{mix}}H > 0$  D、 $\Delta_{\text{mix}}V > 0$

16、丁铎尔 (Tyndall) 现象是光射到粒子上发生下列哪种现象的结果：

A、散射 B、反射 C、透射 D、折射

17、大分子溶液与溶胶在性质上的最根本区别是：

A、前者粘度大，后者粘度小

B、前者是热力学稳定体系，后者是热力学不稳定体系

C、前者是均相后者是不均匀的多相体系

D、前者对电解质稳定性大而后加入微量电解质即能引起聚沉

18、江河入海处容易形成三角洲的原因为：\_\_\_\_\_。

19、含有非挥发性物质  $B$  的水溶液，在  $101.325\text{kPa}$ ,  $271.7\text{K}$  时开始析出冰。已知水的

$K_f = 1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $K_b = 0.52\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求该溶液的正常沸点：\_\_\_\_\_。

20、 $dG = -SdT + Vdp$  的适用条件为\_\_\_\_\_。

21、在一绝热刚性容器中进行某一化学反应，该体系的内能变化为\_\_\_\_\_，焓变化为\_\_\_\_\_。

22、在一定  $T, P$  下， $B$  组分在  $\alpha$  相中化学势低于在  $\beta$  相中的化学势，而其在  $\alpha$  相中的

# 汕头大学 2013 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

浓度高于在  $\beta$  相中的浓度，则  $B$  组成有自发地从\_\_\_\_\_相向另一相转移的趋势。

23、写出杜亥姆—马居尔公式\_\_\_\_\_。

24、电化学中用\_\_\_\_\_表示电极的极化程度，电极的极化作用结果是使阴极的电极电位\_\_\_\_\_，使阳极的电极电位\_\_\_\_\_。

25、 $K_2SO_4$  水溶液，其质量摩尔浓度  $m_B = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，在  $25^\circ\text{C}$  时平均离子活度  $\gamma_{\pm} = 0.89$ ，则平均离子活度为\_\_\_\_\_，整体电解质活度为\_\_\_\_\_。

26、今有化学反应，其历程如下



其中间产物  $C$  的量不随时间变化，试写出产物  $E$  的生成速率方程  $\frac{d[E]}{dt} = \text{_____}$ 。

27、写出氢超电势塔菲尔公式\_\_\_\_\_。

28、德拜休克尔极限公式\_\_\_\_\_，离子强度定义为\_\_\_\_\_。

29、反应  $2\text{NaHCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$  的离解压为  $p^\theta$ ，则平衡常数  $K_p$  \_\_\_\_\_。

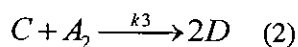
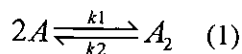
30、无限稀释的  $\text{CaCl}_2$  溶液摩尔电导与其离子的摩尔电导关系为\_\_\_\_\_。

二、(15 分) 今有  $\text{Pt} | \text{H}_2(g, 100 \text{ kPa}) | \text{H}_2\text{SO}_4(m) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(s) | \text{Ag}(s)$ ，已知  $298.15 \text{ K}$ ，上述电池的标准电势  $E^\theta = 0.653 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\theta = 0.7996 \text{ V}$ 。

(1) 写出上述电池的电极反应和电池反应，计算  $\Delta_r G_m^\theta$  和  $K^\theta$ 。

(2) 计算  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$  的溶度积  $K_{sp}$ 。

三、(15 分) 某反应  $2A + C \rightarrow D$ ，反应机理如下



式中  $k_1$ ， $k_2$ ， $k_3$  是分别用  $A$ ， $A_2$ ， $C$  表示反应速率时对应的速率常数

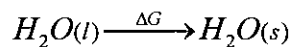
(1) 用稳态近似法推导产物  $D$  表示反应速率的反应速率方程

(2) 假定第一步为快速平衡，第二步为  $rds$  慢速步，那么速率方程将如何？

四、(20 分)  $1 \text{ mol}$  过冷水在压力为  $p^\theta$ ，温度为  $-3^\circ\text{C}$  时变为冰，求此过程的  $\Delta G$ ，分

## 汕头大学 2013 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

别采用三种方法解题。



$$-3^\circ\text{C}, p^\theta \quad -3^\circ\text{C}, p^\theta$$

已知： $-3^\circ\text{C}$  时水的蒸汽压为  $489\text{Pa}$

$-3^\circ\text{C}$  时冰的蒸汽压为  $475\text{Pa}$

$$C_{p,m}^* = 75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^* = 37.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H_m^\theta = 5858\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

五、(10 分) 证明：球形微粒固体的熔点  $T$  与同种物质的大块固体熔点  $T_0$  之间关系为：

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{-V_{m,s}}{\Delta_{\text{fus}}H_m} \cdot \frac{2\gamma}{r}$$

$V_{m,s}$  为该固体的摩尔体积， $\Delta_{\text{fus}}H_m$  为摩尔熔化热， $\gamma$  为固—液界面张力， $r$  是球形微粒的半径。