

安徽师范大学

2017 年硕士研究生招生考试初试试题

科目代码: 911

科目名称: 物理化学

备注: 本科目可使用无字典、存储和编程功能的电子计算器

一、单项选择题 (每小题 3 分, 共 30 分)

- 理想气体在绝热条件下, 在恒外压下被压缩到终态, 则系统与环境的熵变()
A. $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ $\Delta S_{\text{sur}} < 0$ B. $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ $\Delta S_{\text{sur}} = 0$
C. $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ $\Delta S_{\text{sur}} < 0$ D. $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ $\Delta S_{\text{sur}} = 0$
- 某化学反应在等温等压(298.2K, p)下进行, 放热 40000 J; 若使反应通过可逆电池完成, 吸热 4000 J, 则体系可能作的最大电功为()
A. -40000 J B. -4000 J C. -44000 J D. -36000 J
- 已知 $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} = \text{CO(g)} + \text{Fe(s)}$ 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为正, $\Delta_r S_m^\ominus$ 为正(假定 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度而变化), 下列说法哪一种是正确的? ()
A. 低温下自发过程, 高温下非自发过程
B. 高温下自发过程, 低温下非自发过程
C. 任何温度下均为非自发过程
D. 任何温度下均为自发过程
- 各种运动形式的配分函数中与压力有关的是()
A. 电子配分函数 B. 平动配分函数 C. 转动配分函数 D. 振动配分函数
- 在温度一定时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势 μ_A^* , 并且已知在标准压力下下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量溶质而形成稀溶液时, 上述三物理量分别为 p_A , μ_A , T_A 则()
A. $p_A^* < p_A$ $\mu_A^* < \mu_A$ $T_f^* < T_A$ $\mu_A^* < \mu_A$ $T_f^* < T_A$
B. $p_A^* < p_A$ $\mu_A^* < \mu_A$ $T_f^* > T_A$ $\mu_A^* > \mu_A$ $T_f^* > T_A$
C. $p_A^* < p_A$ $\mu_A^* < \mu_A$ $T_f^* > T_A$ $\mu_A^* > \mu_A$ $T_f^* > T_A$
D. $p_A^* < p_A$ $\mu_A^* < \mu_A$ $T_f^* > T_A$ $\mu_A^* > \mu_A$ $T_f^* > T_A$
- 一定温度和浓度的水溶液中: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 的摩尔电导率依次增大的原因是()
A. 离子浓度依次减弱 B. 离子的水化作用依次减弱
C. 离子的迁移数依次减小 D. 电场强度的作用依次减弱
- 根据过渡态理论, 液相双分子反应的实验活化能 E_a 与活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 之间的关系为()
A. $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + RT$ B. $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$
C. $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - RT$ D. $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$

考生请注意: 答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸上的无效!

8. 一根毛细管插入水中,液面上升的高度为 h ,当在水中加入少量的 NaCl,这时毛细管中液面的高度为()
 A. 小于 h B. 等于 h C. 大于 h D. 无法确定
9. 用同一支滴管分别滴取纯水与下列水的稀溶液,都是取得 1cm^3 ,哪一种液体所需液滴数最少?()
 A. 纯水 B. NaOH 水溶液 C. 正丁醇水溶液 D. 苯磺酸钠水溶液
10. Donnan 平衡产生的本质原因是()
 A. 溶剂分子比大离子小得多,能很快在膜两边均匀分布
 B. 溶液粘度大,大离子迁移速度快
 C. 小离子浓度大,影响大离子通过半透膜
 D. 大离子不能透过半透膜且因静电作用使小离子在膜两边浓度不同

二、填空题(每空 2 分,共 20 分)

1. 在 293K 、 p^\ominus 下,将 1 mol NH_3 溶解到组成为 $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=1:21$ 的大量溶液中,已知此溶液上方 NH_3 的蒸气分压为 3600 Pa ,该转移过程的 ΔG 为_____J。
2. 298K 时,有一能透过水的渗透膜,将 0.01 和 $0.001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的蔗糖溶液分开,要使体系达平衡需在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 溶液上方施加压力为_____Pa。
3. 已知 $2\text{Fe(s)} + \text{O}_2 = 2\text{FeO(s)}$ $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -519\,200 + 125\,7\text{K}$
 $(3/2)\text{Fe(s)} + \text{O}_2 = (1/2)\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -545\,600 + 156.5\,7\text{K}$
 由 Fe(s) 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 FeO(s) 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 组成平衡物系的自由度是_____,平衡温度是_____K。
4. 在 25°C 时, $0.001\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ KCl}$ 与 $0.001\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 混合水溶液的离子强度 $I =$ _____,该溶液中 KCl 的平均活度系数 $\gamma_{\pm} =$ _____。已知常数 $A = 0.509\text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$ 。
5. 电解过程中,极化作用使消耗的电能_____;在金属的电化学腐蚀过程中,极化作用使腐蚀速度_____。(填增加、减少或不变)
6. 以 KI 和 AgNO_3 为原料制备 AgI 溶胶时,若 KI 过量,则胶粒带_____电,胶团结构为_____。

三、计算题(共 8 题,100 分)

1. (10 分) 设一气体的状态方程为 $pV = RT + ap$, 式中 a 为常数。试推导在恒温下,该气体的焓与压力的关系式为: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = a$ 。
2. (15 分) 取 0°C 、 $3p$ 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 10 dm^3 , 绝热可逆膨胀到压力 p , 计算该过程的 ΔU , ΔH 和 ΔG 。假定 $\text{O}_2(\text{g})$ 为理想气体,其摩尔定容热容 $C_{V,m} = 2.5R$ 。已知氧气的摩尔标准熵 $S_m^\ominus(298\text{ K}) = 205.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

考生请注意: 答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸上的无效!

3. (10 分) 已知 Hg-Tl 二组分体系的数据如下:

物质	Hg	Tl ₂ Hg _s	Tl	最低共熔点 E_1 $w(\text{Tl})=8\%$	最低共熔点 E_1 $w(\text{Tl})=41\%$
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-39	15	303	-60	0.4

- (1) 绘制其温度-组成图(已知 Tl, Hg 的相对原子质量分别为 204.4, 200.6);
- (2) 若体系总量为 500 g, 总组成为 10% Tl, 温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 使之降温至 -70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 求达到平衡后各相的量。

4. (10 分) 零族元素 Ar 可看作理想气体, 相对分子质量为 40, 取分子的基态(设其简并度为 1)作为能量零点, 第一激发态(设其简并度为 2)与基态的能量差为 ε , 忽略其他高能级。

- (1) 写出 Ar 分子的总的配分函数表达式;
- (2) 设 $\varepsilon = 5 kT$, 求在第一激发态上最概然分布的分子数占总分子数的百分数;
- (3) 计算 1 mol Ar(g) 在标准状态下的统计焓值。设 Ar 分子的核和电子的简并度均等于 1。
($k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

5. (15 分) 反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 实验测得 30 $^{\circ}\text{C}$ 时解离压为 0.0082 p; 110 $^{\circ}\text{C}$ 时为 1.6481 p。若反应热与温度无关, 求:

- (1) $\ln K = f(T)$ 的函数关系式和反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$;
- (2) NaHCO_3 的分解温度。

6. (10 分) 反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$ 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{0.5} c_B^{1.5}$

- (1) $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 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) 已知该反应在 400 K 下速率常数 k 为 $12.26 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 求反应活化能。

7. (15 分) 水的表面张力与温度的关系为: $\gamma / (10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}) = 75.64 - 0.14 t / ^{\circ}\text{C}$ 。将 10 kg 纯水在 30 $^{\circ}\text{C}$ 及 100 kPa 条件下等温等压可逆分散成半径为 10^{-8} m 的球形雾滴。已知 303 K、100 kPa 时水的密度为 $995 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 饱和蒸气压为 4.24 kPa, 不考虑分散度对表面张力的影响。计算:

- (1) 该雾滴所受的附加压力;
- (2) 小雾滴的饱和蒸气压;
- (3) 环境所消耗的非体积功。

8. (15 分) 已知反应 $\text{H}_2(\text{p}^{\ominus}) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298 K 的恒容热效应 $Q_v = -252.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 将该反应设计成可逆电池, 测得其电动势的温度系数为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}, \text{ 试根据所给的数据计算:}$$

- (1) 将该反应设计一可逆电池, 写出电池表示式;
- (2) 该反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$, $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$;
- (3) 电极 $\text{OH}^-(\text{aq})|\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$ 的标准还原电势, 已知 298 K 时, $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

考生请注意: 答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸上的无效!