

安徽师范大学

2019 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)

- 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则其终态的温度, 体积和体系的焓变必定是 ()

A、 $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$, $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$, $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$
 B、 $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$, $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$, $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$
 C、 $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}$, $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$, $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$
 D、 $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$, $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$, $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$
- 某化学反应在 300K, p^\ominus 于烧杯中进行时, 放热 60 kJ, 若在相同条件下在可逆电池中进行吸热 6 kJ, 则该系统可能做的最大有效功为 ()

A、-60 kJ B、6 kJ C、-66 kJ D、54 kJ
- 某气体进行不可逆循环过程的熵变为 ()

A、 $\Delta S_{\text{系}} = 0$, $\Delta S_{\text{环}} = 0$ B、 $\Delta S_{\text{系}} = 0$, $\Delta S_{\text{环}} > 0$
 C、 $\Delta S_{\text{系}} > 0$, $\Delta S_{\text{环}} = 0$ D、 $\Delta S_{\text{系}} > 0$, $\Delta S_{\text{环}} > 0$
- 组分 A 与 B 可以形成 $A_2B(s)$ 、 $AB(s)$ 、 $AB_2(s)$ 和 $AB_3(s)$ 四种稳定化合物, 设所有这些化合物都有相合熔点, 则此 A—B 体系的低共熔点最多有几个? ()

A、3 个 B、4 个 C、5 个 D、6 个
- 已知某可逆反应的 $(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p = 0$, 则当反应温度降低时其熵变 $\Delta_r S_m$ ()

A、减小 B、增大 C、不变 D、难以判断
- 对于同一电解质的水溶液, 当其浓度逐渐增加时, 何种性质将随之增加? ()

A、在稀溶液范围内的电导率 B、摩尔电导率
 C、电解质的离子平均活度系数 D、离子淌度
- 在反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, $A \xrightarrow{k_3} D$ 中, 活化能 $E_1 > E_2 > E_3$, C 是所需要的产物, 从动力学角度考虑, 为了提高 C 的产量, 选择反应温度时, 应选择 ()

A、较高反应温度 B、较低反应温度
 C、适中反应温度 D、任意反应温度

- 电解金属盐的水溶液时, 在阴极上 ()

A、还原电势愈正的粒子愈容易析出
 B、还原电势与其超电势之代数和愈正的粒子愈容易析出
 C、还原电势愈负的粒子愈容易析出
 D、还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出
- 理想气体反应 $A + BC \rightleftharpoons [ABC]^* \rightarrow \text{产物}$, 若设 E_a 为阿累尼乌斯活化能, $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$ 表示活化络合物与反应物在标准状态下的焓差, 则 ()

A、 $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + RT$ B、 $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$
 C、 $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + 3RT$ D、 $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus - 2RT$
- 由 0.01 dm^3 , $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 0.1 dm^3 , $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液混合生成 AgCl 溶胶, 为使其聚沉, 所用下列电解质的聚沉值由小到大的顺序为 ()

A、 $\text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4 < \text{KCl}$ B、 $\text{KCl} < \text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3$
 C、 $\text{ZnSO}_4 < \text{KCl} < \text{AlCl}_3$ D、 $\text{KCl} < \text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4$

二、填空题(每空 2 分, 共 20 分)

- 298 K 时, A、B 和 C 彼此不发生化学反应, 三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡, 则该体系的自由度 f 为 _____, 在恒温条件下如果向溶液中加入组分 A, 则体系的压力将 _____。
- 某温度时, 丙酮-氯仿溶液的蒸气压为 29.40 kPa, 溶液中丙酮的摩尔分数为 0.287, 平衡蒸气中丙酮的摩尔分数为 0.819, 已知纯氯仿在此温度下的蒸气压为 29.57 kPa, 则氯仿在该溶液中的活度为 _____, 活度因子为 _____。
- 在隔离体系中发生某剧烈的化学反应, 使体系的温度及压力皆明显上升, 则该体系的 ΔH _____ 0。
- 在饱和 AgCl 溶液中加入 NaNO_3 , 则 AgCl 的饱和溶液浓度将 _____。
- 已知反应 $2A + B = 2C$ 在某一瞬间, $r_A = 12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 则 $r_B =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。
- 氧气在某固体表面上的吸附, 温度 400 K 时进行得较慢, 但在 350 K 时进行得更慢, 这个吸附过程主要是 _____ 吸附。
- 在 293 K 时丙酮的表面张力为 $\gamma = 0.0233 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 $\rho = 790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 将半径为 0.01 cm 的毛细管插入其中, 接触角为 0 度, 则液面上升了 _____ m。
- 298 K 时, 水-空气的表面张力 $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 若在 298 K, 标准压力 p^\ominus 下, 可逆地增加 $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 水的表面积, 环境对体系应做的功为 _____。

三、计算题 (共 8 题, 共 100 分)

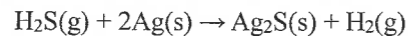
1、(15 分) 1mol 液体 A, 在 p^\ominus 及正常沸点 T_b 下, 在真空容器中蒸发为同温(T_b)、同压(p^\ominus)的 1mol 蒸气 A。设蒸气为理想气体, 与气体体积相比, 液体的体积可忽略不计。已知液体 A 在 60°C 时饱和蒸气压为 $0.50 p^\ominus$, 蒸发热为 $35.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并设蒸发热与温度无关。试求:

- (1). 计算该液体的正常沸点 T_b (即压力为 p^\ominus 时的沸点);
- (2). 计算过程的 Q , ΔU , ΔS , ΔG ;
- (3). 求环境的熵变。

2、(10 分) 试用下述方法分别计算 CS_2 的沸点升高常数, 已知萘(C_{10}H_8)的摩尔质量为 $128.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- (1). 3.20 g 的萘(C_{10}H_8)溶于 50.0g 的 $\text{CS}_2(l)$ 中, 溶液的沸点较纯溶剂升高了 1.17 K;
- (2). 1.0 g 的 $\text{CS}_2(l)$ 在沸点 319.45 K 时的汽化焓值为 $351.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3、(10 分) 银可能受到 H_2S 气体的腐蚀而发生下列反应:



已知在 298 K 和 100 kPa 下, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-40.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-33.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试问:

- (1). 在 298 K 和 100 kPa 下, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的混合气体中, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的摩尔分数低于多少时便不至于使 Ag 发生腐蚀?
- (2). 该平衡体系的最大自由度为几?

4、(10 分) 设某理想气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为 ε , 其简并度为 2, 忽略更高能级。

- (1). 写出 A 分子的总配分函数的表达式;
- (2). 设 $\varepsilon=kT$, 求出相邻两能级上最概然分子数之比 N_1/N_0 的值;
- (3). 设 $\varepsilon=kT$, 试计算在 298K 时, 1mol A 分子气体的平均能量。

5、(10 分) 已知 298 K 时 LiI, LiCl 的无限稀释摩尔电导率(Λ_m^∞)和氢离子无限稀释的摩尔电导率(λ_m^∞)分别为 117×10^{-4} , 115×10^{-4} 和 $350 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 无限稀释 LiCl 溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.34, 忽略溶液的非理想性或不完全解离的校正问题, 计算:

- (1). HI 的 $\Lambda_m^\infty(\text{HI})$;
- (2). HI 溶液中氢离子的迁移数 t_+ ;
- (3). $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiI 和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiCl 混合溶液的电导率 κ 。

6、(10 分) 298K 时, 乙醇的表面张力满足公式: $\gamma = \gamma_0 - ac + bc^2$, 式中 c 是乙醇的浓度, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, γ , a 和 b 为常数。

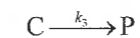
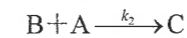
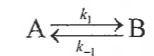
- (1) 求该溶液中乙醇的表面超量 Γ 和浓度 c 的关系;
- (2) 当 $a=5 \times 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $b=2 \times 10^{-10} \text{ N}\cdot\text{m}^5\cdot\text{mol}^{-2}$ 时, 计算 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 乙醇溶液的表面超量 Γ 。

7、(17 分) 电池: $\text{Zn}(\text{s})|\text{ZnCl}_2(0.555 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$, 在 298 K 时, $E=1.015 \text{ V}$, 已知 $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}) = 0.222 \text{ V}$ 。

- (1). 写出电池反应(2 mol 电子得失);
- (2). 若该反应在恒压反应釜中进行, 不作其它功, 求热效应为多少?
- (3). 若反应在可逆电池中进行, 热效应为多少?
- (4). 求反应的平衡常数;
- (5). 求 $\text{ZnCl}_2(0.555 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的 γ_{\pm} ?

8、(18 分) 某一涉及一种反应物 A 的二级反应: $2\text{A} \rightarrow \text{P}$, 此反应的速率常数可用下式表示: $k = 4.0 \times 10^{10} T^{1/2} \exp(-145200/RT) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- (1) 在 600 K 时, 当反应物 A 的初始浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 此反应的半寿期为多少?
- (2) 试问 300 K 时此反应的 Arrhenius 活化能 E_a 是多少?
- (3) 如果上述反应是通过下列历程进行的:



其中 B 和 C 是活性中间产物, 试问在什么条件下反应速率方程显示为二级反应?