

安徽师范大学

2021 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)

1、2 mol H_2 和 2 mol Cl_2 在绝热钢筒内反应生成 HCl 气体, 起始时为常温常压, 则:
()

A、 $\Delta_r U = 0$, $\Delta_r H = 0$, $\Delta_r S > 0$, $\Delta_r G < 0$

B、 $\Delta_r U < 0$, $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S > 0$, $\Delta_r G < 0$

C、 $\Delta_r U = 0$, $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$, $\Delta_r G < 0$

D、 $\Delta_r U > 0$, $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S = 0$, $\Delta_r G > 0$

2、化学反应等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_a$, 当选取不同标准态时, 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将改变, 该反应的 $\Delta_r G_m$ 和 Q_a 将: ()

A、都随之改变

B、都不改变

C、 Q_a 变, $\Delta_r G_m$ 不变

D、 Q_a 不变, $\Delta_r G_m$ 改变

3、二组分理想混合物的沸点的论述正确的是: ()

A、沸点与溶液组成无关

B、沸点在两纯组分的沸点之间

C、小于任一纯组分的沸点

D、大于任一纯组分的沸点

4、在 $p^\ominus$ 下, I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡 (无固态碘存在), 则该体系的自由度数为: ()

A、 $f^* = 1$

B、 $f^* = 2$

C、 $f^* = 0$

D、 $f^* = 3$

5、在电极—溶液界面处形成双电层, 其中扩散层的厚度 δ 与溶液中相关离子浓度 m 的大小关系是: ()

A、 m 增大, δ 增大

B、 m 增大, δ 变小

C、两者无关

D、两者关系不确定

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!

第 1 页, 共 4 页

- 6、对于分布在某一能级 ε_i 上的粒子数 n_i ，下列说法中正确的是：()
- A、 n_i 与能级的简并度无关
B、 ε_i 值越小， n_i 值就越大
C、 n_i 称为一种分布
D、任何分布的 n_i 都可以用波尔兹曼分布公式求出
- 7、在一定温度和浓度的水溶液中，带相同电荷数的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、...，它们的离子半径依次增大，但其离子摩尔电导率恰也依次增大，这是由于：()
- A、离子淌度依次减小
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
- 8、下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为： $[\text{KNO}_3]=50$ ， $[\text{KAc}]=110$ ， $[\text{MgSO}_4]=0.81$ ， $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]=0.095 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，该胶粒的带电情况是：()
- A、带负电 B、带正电 C、不带电 D、不能确定
- 9、两个一级平行反应 $\text{A}\rightarrow\text{B}$ ， $\text{A}\rightarrow\text{C}$ 的速率常数分别为 k_1 和 k_2 ，下列哪个结论是不正确的：()
- A、 $k(\text{总})=k_1+k_2$ B、 $k_1/k_2=[\text{B}]/[\text{C}]$
C、 $E(\text{总})=E_1+E_2$ D、 $t_{1/2}=0.693/(k_1+k_2)$
- 10、把细长不渗水的两张白纸互相靠近(距离为 d)，平行地浮在水面上，用玻璃棒轻轻地在两纸中间滴一滴肥皂液，两纸间的距离将：()
- A、增大 B、减小 C、不变 D、三种情况都有可能

二、填空题（每空 2 分，共 20 分）

- 1、1mol 单原子分子理想气体，从 273 K，202.65 kPa，经 $pT=\text{常数}$ 的可逆途径压缩到 405.3 kPa 的终态，该气体的 ΔU 为_____J。
- 2、摩尔分数为 0.5 的甲醇水溶液在 298.15K 和标准大气压力下，每摩尔溶液的体积为 $2.83\times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，甲醇的偏摩尔体积为 $3.95\times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，把 1mol 甲醇加入上述大量溶液中，体积增加_____ m^3 ，加入 1mol 水后体积增加_____ m^3 。
- 3、对于 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液，其平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}$ 是_____ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。
- 4、LiCl 的无限稀释摩尔电导率为 $0.011503 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 298K 时，测得 LiCl 稀溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.3364，则 Cl^- 离子的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ 为_____ $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

5、在电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+ || \text{KCl}(\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ 中, 当 $\text{pH}=7.00$, 25°C 下, 测得电池 $E=1.325\text{V}$, 已知饱和甘汞的电极电势为 0.2415V , 则 H_2 在 Pt 电极上析出时的超电势是 _____ V 。

6、设某基元反应在 500K 时实验活化能为 $83.14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则此反应的活化能为 _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7、 $T=298\text{K}$ 时, 水-空气表面张力 $\gamma=7.17\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, $(\partial\gamma/\partial T)_{p,A}=-1.57\times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在 $T, p^\ominus$ 时, 可逆地增加 2cm^2 表面, 对体系所作的功 $W=\text{_____J}$, 熵变 $\Delta S=\text{_____J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

8、若稀溶液表面张力 γ 与活度 a 的关系为 $\gamma_0 - \gamma = A + B \ln a$, (γ_0 为纯溶剂表面张力, A, B 为常数), 则溶质在溶液表面的吸附量 $\Gamma=\text{_____}$ 。

三、计算及证明题 (共 9 题, 100 分)

1、(10 分) 求证: $dH = C_p dT + \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp$

2、(10 分) 绝热恒容容器中有一绝热隔板, 隔板一侧为 2mol 的 200K , 50dm^3 的单原子理想气体 A, 另一侧为 3mol 的 400K , 100dm^3 的双原子理想气体 B, 今将容器中绝热隔板抽去, 气体 A 与气体 B 混合达到平衡态, 求过程的 ΔS 。

3、(10 分) 323K 时, 醋酸(A)和苯(B)的溶液的蒸气压数据为:

x_A	0.0000	0.0835	0.2973	0.6604	0.9931	1.000
p_A/Pa	—	1535	3306	5360	7293	9333
p_B/Pa	35197	33277	28158	18012	466.6	—

(1) 以 Raoult 定律为基准, 求 $x_A=0.6604$ 时组分 A 和组分 B 的活度和活度系数;

(2) 以 Henry 定律为基准, 求上述浓度时组分 B 的活度和活度系数;

(3) 求出 298K 时上述组分的超额吉布斯自由能。

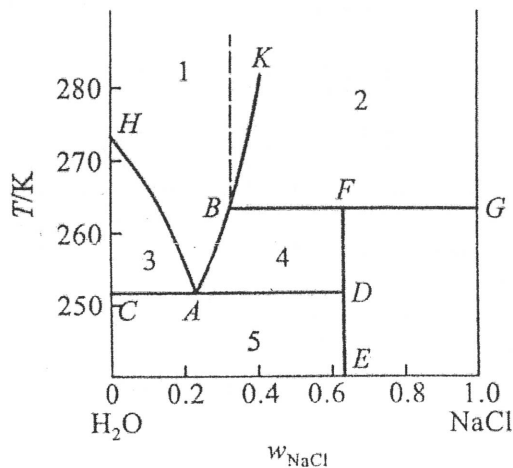
4、(10 分) 在真空的容器中放入固态的 NH_4HS , 于 25°C 下分解为 NH_3 与 H_2S , 平衡时容器内的压力为 66.66kPa 。

(1) 当放入 NH_4HS 时容器中已有 39.99kPa 的 H_2S , 求平衡时容器中的压力;

(2) 容器中原有 6.666kPa 的 NH_3 , 问需多大压力的 H_2S , 才能形成 NH_4HS 固体?

5、(15 分) $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 所组成的二组分体系, 在 252K 时有一个低共熔点, 此时, 冰、 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$ 和质量分数为 0.223 的 NaCl 水溶液平衡共存。在 264K 时不稳定化合物 ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 分解, 生成无水 NaCl 和 0.27 的 NaCl 水溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响不大, 所得的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 的二组分体系相图如图所示:

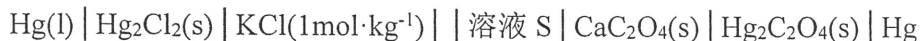
- (1) 指出图中 1~5 区域平衡共存的相态;
- (2) 指出图中 CD 线(C、D 两点除外)平衡共存的相态、自由度及液相中 NaCl 的质量分数;
- (3) 若有 1000 g 质量分数为 0.28 的 NaCl 溶液, 由 433K 冷到 263K, 问此过程中能析出多少纯 NaCl ?
- (4) 若在冰水平衡体系中, 加入固体 NaCl 来作致冷剂, 可获最低温度是几度?



6、(10 分) 已知氯原子中电子的最低能级 $\varepsilon_0=0$, 简并度 $g_{e,0}=4$; 电子的第一能级 $\varepsilon_1=1.76\times 10^{-20}\text{J}$, 简并度 $g_{e,1}=2$, 忽略更高能级, 已知 $k=1.380\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h=6.625\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。求:

- (1) 氯原子在 25°C 时电子配分函数 q_e ;
- (2) 氯原子气体的标准摩尔统计熵 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 值。

7、(10 分) 18°C 时, 测定了下列电池的一系列电动势 E :



若溶液中含有 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{NaNO}_3$ 及 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时, E_1 为 324.3 mV, 当溶液 S 中含有 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{NaNO}_3$ 但含 Ca^{2+} 量不同时, $E_2=311.1\text{mV}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算后一种溶液 S 中 Ca^{2+} 的活度。

8、(15 分) 两种等浓度的物质 A、B 混合反应, 1 h 后 A 反应掉 25%。试问 2 h 后 A 还剩多少? 若:

- (1) 反应对 A 为一级, 对 B 为零级;
- (2) 对 A、B 均为一级;
- (3) 对 A、B 均为零级。

9、(10 分) 苯的正常沸点为 353.3 K, 298.15K 时表面张力为 $0.02822\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 试估算半径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的小苯液滴的蒸气压力, 已知苯的密度为 $\rho=873\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。