

扬州大学

2019 年硕士研究生招生考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 825 科目名称: 物理化学(理) 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回! ④考生可使用计算器

一、填空题(每空 2 分, 共 10 空 20 分)

1. 在恒熵、恒容、只做体积功的封闭体系中, 当热力学函数 (1) 达到最 (2) 值(填: 大或小)的状态为热力学平衡状态。
2. 对于 1 mol 单原子理想气体从 $p_1V_1T_1$ 等容冷却到 $p_2V_2T_2$, 则该过程的 ΔU (3) 0, ΔU (4) 0, W (5) 0 (填 $>$, $<$, $=$)。
3. 泉水、井水都具有比较大的表面张力, 这是因为 (6) 将泉水小心注入干燥的杯子, 泉水会高出杯面, 这是如加入一滴肥皂液, 将会出现 (7)。
4. 标准氢电极是指 (8)。
5. 纯液体可以通过缩小表面积来降低表面能以达到稳定状态, 液滴、气泡都呈球状; 溶液除收缩表面积外, 还可 (9) 以降低表面能; 固体主要通过 (10) 来降低表面能。

二、选择题(每题 2 分, 共 15 题 30 分)

1. 单组分、单相、各向同性的封闭体系中, 在恒容只做膨胀功的条件下, 赫姆霍兹自由能随温度的升高将如何变化? ()
A. $\Delta F > 0$ B. $\Delta F < 0$ C. $\Delta F = 0$ D. 不一定
2. 1mol、373 K、 P° 下的水经下列两个不同过程达到 373 K、 P° 下的水汽: (1)等温可逆蒸发, (2)真空蒸发。这两个过程中功和热的关系为 ():
(A) $W_1 > W_2$, $Q_1 > Q_2$ (B) $W_1 < W_2$, $Q_1 < Q_2$
(C) $W_1 = W_2$, $Q_1 = Q_2$ (D) $W_1 > W_2$, $Q_1 < Q_2$
3. 下列的过程可应用公式 $\Delta H = Q$ 进行计算的过程是 ()
A. 不做体积功, 始末压力相同中间压力有变化的过程;
B. 不做非体积功, 一直保持体积不变的过程;
C. 273.15K, P° (标准压力, 下同) 下液态水结成冰的过程;
D. 恒容条件下加热实际气体
4. 由 A 与 B 两物质组成的 1mol 溶液, 体积为 0.10dm^3 , 当 $x_A = 0.80$ 时, A 的偏摩尔体积 $V_A = 0.090\text{dm}^3/\text{mol}$, 则 V_B 等于 ():
A. $0.14\text{dm}^3/\text{mol}$ B. $0.072\text{dm}^3/\text{mol}$ C. $0.028\text{dm}^3/\text{mol}$ D. $0.010\text{dm}^3/\text{mol}$

5. $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ 放入含有 $x \text{ mol NH}_3(\text{g})$, $y \text{ mol H}_2\text{S}(\text{g})$ 的容器中, 并达到平衡, 则独立组分数 C , 相数 Φ 及自由度 f 为 ()
- A. $C=2 \quad \Phi=2 \quad f=2$ B. $C=1 \quad \Phi=2 \quad f=1$
C. $C=3 \quad \Phi=3 \quad f=2$ D. $C=2 \quad \Phi=3 \quad f=1$
6. 在 20°C , 将压力为 1atm 的 1mol 气态 NH_3 溶解到大量的组成为 $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=1:21$ 的溶液中。已知此溶液上方 NH_3 的平衡蒸气压为 27mmHg , 则该过程的 ΔG 为 ()
- A. -7658 J ; B. -8130 J ; C. 8130 J ; D. 7658 J
7. A 与 B 是两种互不相溶的两种液体, A 的正常沸点为 80°C , B 的正常沸点为 120°C , 把 A 与 B 混合组成一个体系, 那么这个混合物的正常沸点为: ()
- A. 小于 80°C B. 大于 120°C
C. 介于 80°C 与 120°C 之间 D. 无法确定其范围
8. 某二级反应, 反应物消耗 $1/3$ 需要时间 10min , 若在消耗 $1/3$ 还需时间为: ()
- A. 10 min B. 20 min C. 30 min D. 40 min
9. 对于物理吸附的描述, 哪一条是不正确的? ()
- A. 吸附力来源于范德华力, 其吸附一般不具有选择性;
B. 吸附层可以是单层或多分子层;
C. 吸附热较小;
D. 吸附速度较小。
10. 关于溶液离子强度对电解质物质反应速度的影响, 下列说法正确的是 ()
- A. 离子强度越大, 反应速度越大;
B. 离子强度越大, 异号离子反应速度增大;
C. 离子强度对反应速度无影响;
D. 离子强度越大, 同号离子反应速度增大。
11. 以 AgNO_3 和 KI 溶液混合制备 AgI 溶胶时, 若制备时 KI 过量, 则胶核所带电荷为 ():
- (A) + (B) - (C) = 0 (D) 无法确定
12. 在等温等压下, 水和汞的表面张力分别为 $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\gamma(\text{Hg})$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ 的表面张力为 $\gamma(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg})$, 如果将水中一个汞球经过震荡使之分散, 汞球的总表面积增加 A , 则该系统的表面吉布斯函数 ΔG 等于 ()
- A. $A \cdot \gamma(\text{Hg})$ B. $A \cdot \gamma(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg})$ C. $A \cdot [\gamma(\text{Hg}) + \gamma(\text{H}_2\text{O})]$ D. $A \cdot [\gamma(\text{Hg}) - \gamma(\text{H}_2\text{O})]$
13. 外加直流电场于胶体溶液, 向某一电极作定向移动的是 ()
- (A) 胶核 (B) 胶粒 (C) 胶团 (D) 紧密层
14. 烧杯 A 装有 0.1 kg 、 273 K 的水, 烧杯 B 装有 0.1 kg 、 273 K 的冰水混合物 (其中 0.05 g 水和 0.05 g 冰), 用滴管向二烧杯中分别滴入数滴浓 H_2SO_4 。则二烧杯的温度变化是 ()
- (A) T_A 升高、 T_B 升高 (B) T_A 升高、 T_B 降低
(C) T_A 降低、 T_B 升高 (D) T_A 降低、 T_B 降低
15. 在两个充有 0.01mol/L KCl 溶液的容器之间有一个 AgCl 多孔塞, 在孔塞两边放两个电极, 当接通直流电源时: ()

- A. 溶液向负极移动; B. 溶液向正极极移动;
C. 溶液不会移动; D. 溶液移动方向不确定

三、 推导证明题 (每题 10 分, 共 2 题 20 分)

1. 证明: 理想气体等温等容混合定理, 即 n_A mol A 和 n_B mol B 理想气体分别处在 $(T, V$ 和 $p_A)$ 与 (T, V, p_B) 状态, 在等温等容下混合为 T, V, p 的混合气体, 则 $\Delta G=0, \Delta H=0, \Delta G=0$ 。
2. 从热力学第一定律和第二定律有关定义, 推导下列方程式:

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_V + [p + (\partial U / \partial V)_T](\partial V / \partial T)_p$$

四、 问答题 (每题 10 分, 共 3 题 30 分)

1. 阿累尼乌斯经验式的使用条件是什么? 实验活化能 E_a 对于基元反应和复杂反应含义有何不同?
2. Na_2CO_3 与水形成下列水合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 请问在 1atm 下, 与 Na_2CO_3 的水溶液及冰共存的含水盐最多可有几种? 并具体指出是哪种含水盐。。
3. 用不同大小的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 颗粒作热分解实验, 在相同温度下, 那些晶粒的分解压大, 为什么?

五、 计算题 (每题 10 分, 共 5 题 50 分)

1. 在 298.2 K 时, 将 1mol O_2 从 101.325kPa 等温可逆压缩到 6×101.325 kPa, (1) 求 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S_{\text{体}}, \Delta S_{\text{隔离}}$; (2) 若自始至终用 6×101.325 kPa 的外压等温压缩到终态, 求上述个热力学量的变化量。
2. 已知 $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 在水溶液中的分解反应的速率常数在 60°C 和 10°C 时分别为 $5.484 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 与 $1.080 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。试计算:
 - (1) 求该反应的活化能;
 - (2) 该反应在 30°C 时进行 1000s, 问转化率时多少。
3. 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物, 在 343K 时, 1mol 纯 A 与 2mol 纯 B 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66kPa, 若在液态混合物中再加入 3mol 纯 A, 则液态混合物的总蒸气压为 70.93 kPa。试求:
 - (1) 纯 A 与纯 B 的饱和蒸汽压;
 - (2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 与 B 各自的摩尔分数。

4. 有电池 $\text{Cu(s)} / \text{Cu}(\text{Ac})_2 (0.1\text{mol/kg}) / \text{AgAc(s)}, \text{Ag(s)}$, 在 298 K 时电动势 $E = 0.372\text{ V}$, 在 308 K 时, $E = 0.374\text{ V}$ 。已知 298 K 时 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.80\text{ V}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.340\text{ V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 298K 时, 当电池有 2F 的电量通过时, 求其 ΔG 、 ΔS 和 ΔH 值, 设电动势 E 随 T 的变化是均匀的;

(3) 求醋酸银 AgAc(s) 的溶度积 K_{sp} (设活度系数均为 1)。

5. 292.15 K 时, 丁酸水溶液的表面张力可表示为 $\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$, 式中 γ_0 为纯水的表面张力, a 和 b 皆为常数。

(1) 试求该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系。

(2) 若已知 $a = 13.1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $b = 19.62\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 试计算当 $c = 0.200\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的 Γ 为若干?

(3) 当丁酸的浓度足够大, 达到 $bc \geq 1$ 时, 饱和吸附量 Γ_∞ 为若干? 设此时表面上丁酸成单分子吸附, 试计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为若干?