

# 宁夏大学

## 2017年攻读硕士学位研究生入学考试初试试题(A卷)

考试科目：物理化学 适用专业：无机化学 有机化学 分析化学 物理化学

(不用抄题，答案写在答题纸上，写明题号，答案写在试题上无效)

### 一、判断题 (1分/题，共10分对打“√”，错打“×”)

1. 体积功的表达式为  $\delta W = -pdV$ . ( )
2. 广度性质或称容量性质，其数值与系统的数量无关。 ( )
3. 一个自发变化发生之后，不可能使系统和环境都恢复到原来的状态而不留下任何影响，也就是说自发变化是有方向性的，是不可逆的。 ( )
4. 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。 ( )
5. 小水滴与水汽混在一起成雾状，因为它们都有相同的化学组成和性质，所以是一个相。 ( )
6. 某反应的  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，所以该反应一定能正向进行。 ( )
7. 人们把 1mol 元电荷的电荷量称为 Faraday 常数，用 F 表示  
 $F = Le = 96484.5C \cdot mol^{-1} \approx 96500C \cdot mol^{-1}$  ( )
8. 某反应的计量方程为  $A+B=C$ ，这一定是一个二级反应。 ( )
9. 弯曲液面上的张力指向曲面的中心。 ( )
10. 同一固体，大块颗粒的和粉状颗粒，其溶解度相同。 ( )

### 二、单项选择题：(2分/题，共20分)

1. 热力学涉及各种变量但下面哪一个不是： ( )  
(A) 质量 (B) 时间  
(C) 浓度 (D) 热容
2. 一卡诺热机在两个不同温度的热源之间工作。当工作物质为理想气体时，热机的效率为 42%。如果改用液体工作物质，则其效率应当： ( )

- (A) 减少 (B) 增加  
(C) 不变 (D) 无法判断
3. 热力学基本关系之一  $dG = -SdT + Vdp$  适用的条件是: ( )  
(A) 理想气体 (B) 等温等压下  
(C) 封闭体系 (D) 除膨胀功外无其它功的封闭体系
4. 在 100kPa 下, 由 0.002mol 的气体溶解在 1000g 水中。当在相同温度下压力增大为 200kPa 时, 就有 0.004mol 该气体溶于 1000g 水中。描述这一实验规律的定律是: ( )  
(A) 波义耳定律 (B) 拉乌尔定律  
(C) 道尔顿分压定律 (D) 亨利定律
5. 下列四个偏微商中, 哪个不是化学势? ( )  
(A)  $(\partial U/\partial n_B)_{S, V, n_c}$  (B)  $(\partial H/\partial n_B)_{S, p, n_c}$   
(C)  $(\partial A/\partial n_B)_{T, p, n_c}$  (D)  $(\partial G/\partial n_B)_{T, p, n_c}$
6. 在 25°C 无限稀释的水溶液中, 离子摩尔电导最大的是: ( )  
(A)  $\text{La}^{3+}$  (B)  $\text{Mg}^{2+}$   
(C)  $\text{NH}_4^+$  (D)  $\text{H}^+$
7. 化学反应的过渡状态理论的要点是: ( )  
(A) 反应物通过简单碰撞就能变成产物  
(B) 反应物首先要形成活化络合物, 反应速度决定于活化络合物分解为产物的分解速度  
(C) 在气体分子运动论的基础上提出来的  
(D) 引入了方位因子的概念, 并认为它与熵变化有关
8. 浓度均为  $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的下列电解质溶液, 离子强度最小的是 ( )  
(A)  $\text{ZnSO}_4$  (B)  $\text{CuCl}_2$   
(C)  $\text{KCl}$  (D)  $\text{LaCl}_3$
9. 在等温、等压下, 将某液体可逆地增加一定的表面积, 以下正确的是 ( )



- (A)  $\Delta G > 0, \Delta H = 0, \Delta S > 0$       (B)  $\Delta G < 0, \Delta H = 0, \Delta S > 0$   
 (C)  $\Delta G < 0, \Delta H < 0, \Delta S < 0$       (D)  $\Delta G > 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0$

10. Tyndall 现象是发生了光的什么作用的结果 ( )

- (A) 散射                                      (B) 反射  
 (C) 折射                                      (D) 透射

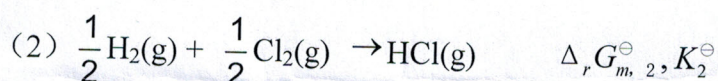
### 三、填空题：(1 分/空，共 10 分)

1. 当系统的诸性质不随时间而改变，则系统就处于热力学平衡状态。这时必须同时满足以下几个条件平衡：(1) 热动平衡。(2) 力学平衡。(3) ( ) (4.) ( )。

2. 单种理想气体的化学势的数学表示式为：

( )

3. 如果生成 HCl 的反应用如下两个方程式表示：



两者的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K^\ominus$  关系为：  $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = ( )$ ，  $K_1^\ominus = ( )$

4. 质量作用定律是指( )的速率与各( )的乘积成正比，各浓度项的方次就是相应反应物的系数(取正值)

5. 半径为 r 的球形肥皂泡内的附加压力是：( )

6. 胶体的主要性质有：(1) 动力性质。(2) ( )。

(3) ( )。

### 四、简要回答下列问题：(共 7 题 45 分)

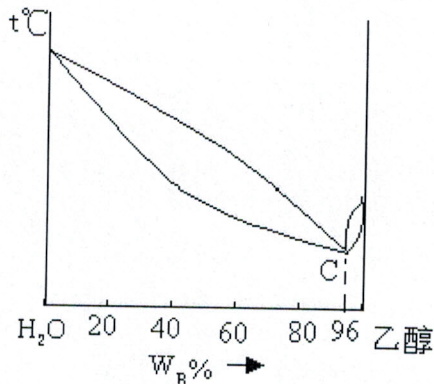
1. (本题 6 分) 热力学的任务是判断变化的方向和限度，常用到哪三个判据?

2. (本题 8 分) 对于下面的变化过程, 判断在  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$  中, 哪些为零, 哪些数值相等。

(1) (本题 5 分) 理想气体真空膨胀。

(2) (本题 3 分)  $H_2(g)$  与  $O_2(g)$  在绝热钢瓶中化合生成水  $H_2O(l)$ 。

3. (本题 10 分) 下图为水—乙醇双液体系的温度—组成示意图



请指出:

(1) 四个相区中稳定存在的相及自由度。

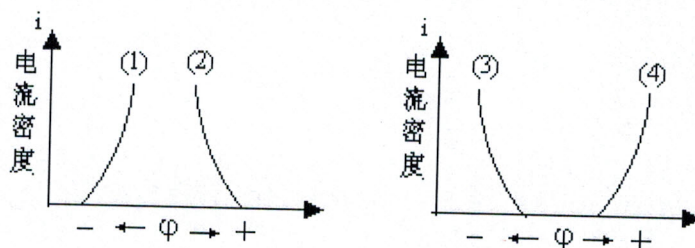
(2) 上述 70% 的乙醇体系, 能否用精馏法得到 100% 的纯乙醇? 为什么?

4. (本题 4 分) 影响难溶盐溶解度的主要因素有同离子效应、盐效应和沉淀的转移等。试将  $AgCl(s)$  在下列浓度相同的电解质溶液中的溶解度大小按由大到小的次序排列出来。

(1)  $NaNO_3$  (2)  $NaCl$  (3)  $H_2O$  (4)  $CuSO_4$  (5)  $NaBr$

5. (本题 4 分) 当电流通过电池或电解池时, 电极将因偏离平衡而发生极化。下列图形描述了这一极化现象。请指出下列图中的四条曲线分别表示电池或电解池的什么极的极化曲线?





6.(本题 8 分)根据化学计量方程,  $eE+fF \rightarrow gG+hH$ , 分别写出其转化速率和反应速率的表示式。

7.(本题 5 分)在稀的砷酸溶液中, 通入  $H_2S(g)$  以制备硫化砷  $As_2S_3$  溶胶, 该溶胶的稳定剂是略过量的  $H_2S(g)$  试写出所形成胶团的结构式, 并指明胶粒带正电还是带负电?

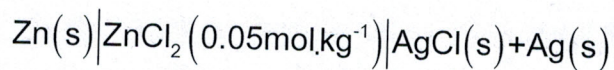
### 五、计算题: (共 5 题 65 分)

1.(本题 15 分)有  $1\text{mol}$  单原子分子理想气体, 从始态  $300\text{K}, 1000\text{kPa}$ , 依次经历如下三个过程: (1)在  $300\text{K}$  下等温可逆膨胀至  $200\text{kPa}$ ; (2)接着在  $300\text{K}$  下, 等温、等外压  $100\text{kPa}$  膨胀至系统压力也等于  $100\text{kPa}$ ; (3)在等压下, 系统温度由  $300\text{K}$  升至  $500\text{K}$ . 试分别计算以上三个过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  和  $\Delta G$ .

(已知气体的  $S_m^\ominus(300\text{K}) = 154.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 第一定律表示式为  $\Delta U = Q + W$ )

2. (本题 20 分)

(1) (本题 10 分) 有如下电池:



已知:  $298\text{K}$  时该电池的电动势  $E(298\text{K}) = 1.015\text{V}$ , 设电动势  $E$  随温度

的变化是均匀的。且,  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试解答:

(a) 写出电极反应和电池反应。

(b) 计算在 298K、反应进度为 1mol 条件下, 当电池有 2mol 电子的电量输出时, 电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$  和此过程的可逆热效应  $Q_R$ 。

(2) (本题 10 分) 298K 和标准压力下, 以石墨为阳极, 铂为阴极, 电解含  $\text{CdCl}_2$  浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $\text{CuCl}_2$  浓度为  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的混合水溶液 (设活度因子均为 1), 则:

(a) 阴极上首先发生什么反应。

(b) 阴极上当第二种离子还原时第一种离子的剩余浓度。

已知:  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $\text{Pt}(\text{s})$  上的超电势近似为零, 在  $\text{Cu}(\text{s})$  上的超电势为 0.30V,

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -0.402\text{V}, \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.337\text{V}.$$

3. (本题 20 分) 某物质按一级反应进行分解。已知  $25^\circ\text{C}$  时反应完成 40% 需要时间为 50 分钟。如果反应在  $50^\circ\text{C}$  时完成 40% 需要时间为 10 分钟试求: (1)  $25^\circ\text{C}$  时反应的半衰期; (2)  $25^\circ\text{C}$  时以秒为单位的反应速率常数; (3) 该反应的活化能。 (4)  $50^\circ\text{C}$  时完成 80% 反应所需要的时间。

4. (本题 6 分) 用活性炭吸附  $\text{CHCl}_3(\text{g})$ , 符合兰格缪尔吸附等温式

$$\left(\theta = \frac{aP}{1+aP}\right), \text{ 在 } 273 \text{ K 时的饱和吸附量为 } 93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

已知  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  的分压为 13.4 kPa 时的平衡吸附量为  $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

试计算:

(1) 兰格缪尔吸附等温式中的常数  $a$ 。



(2)  $\text{CHCl}_3$  (g) 的分压为 6.67 kPa 时的平衡吸附量。

5. (本题 4 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,单位是  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\gamma_0$ ,  $a$ ,  $b$  为常数  
试写出该溶液中乙醇的表面过剩量  $\Gamma$  和浓度  $c$  的关系。