



延安大学

机密

二〇一八年硕士研究生招生考试初试业务课试题

考试科目名称: 物理化学(A)卷 科目代码: 818

适用专业名称: 分析化学

注意事项:

- 1、请将答案直接作答到答题纸上, 作答在试题纸上或草稿纸上无效。
- 2、除答题纸上规定的位置外, 不得在卷面上出现姓名、考生编号或其它标志。
- 3、本试题共 5 页, 满分 150 分, 考试时间 180 分钟。

第I部分 客观性试题 (48分)

一、单项选择题 (每小题2分, 共30分)

1. 理想气体绝热向真空膨胀, 则.....()
 [A] $\Delta S = 0, W = 0$ [B] $\Delta H = 0, \Delta U = 0$ [C] $\Delta G = 0, \Delta H = 0$ [D] $\Delta U = 0, \Delta G = 0$
2. 下列各式中哪个是化学势?()
 [A] $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,S,n_C(C \neq B)}$ [B] $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C \neq B)}$ [C] $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C \neq B)}$ [D] $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C(C \neq B)}$
3. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和任意 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{HCl}(\text{g})$ 达平衡时, 则.....()
 [A] $C = 2, \Phi = 2, f = 2$ [B] $C = 1, \Phi = 2, f = 1$
 [C] $C = 2, \Phi = 3, f = 2$ [D] $C = 3, \Phi = 2, f = 3$
4. 对于三组分体系, 当物系点在通过 A 点的一条直线上变动时, 则此物系的特点是.....()
 [A] B 和 C 的百分含量之比不变 [B] A 的百分含量不变
 [C] C 的百分含量不变 [D] B 的百分含量不变
5. 某温度, $\text{NH}_4\text{S}(\text{s})$ 分解压力为 p^θ , 则分解反应的平衡常数 K_p^θ 为.....()
 [A] 1 [B] 1/4 [C] 1/8 [D] 1/2
6. 三维平动子的平动能 $\varepsilon_t = 6h^2/(8mV^{2/3})$ 能级的简并度为.....()

- [A] 1 [B] 3 [C] 6 [D] 0

7. 已知： $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) = 150$ ， $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 127$ ， $\Lambda_m^\infty(\text{NaOH}) = 248$ ， Λ_m^∞ 的单位是 $\times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则无限稀释溶液中 NH_4OH 的摩尔电导率为.....()

- [A] 271 [B] 29 [C] 525 [D] 98

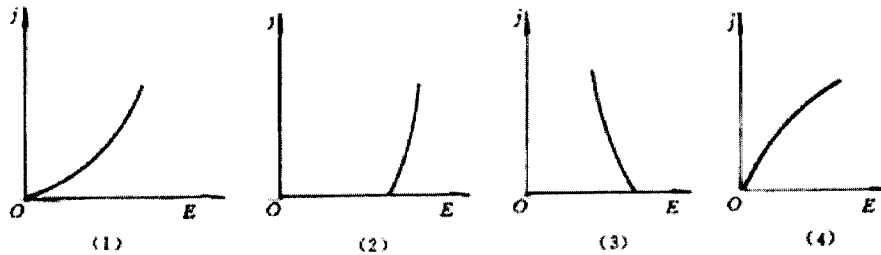
8. 浓度为 m 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中，正、负离子的活度系数分别为 γ_+ 和 γ_- ，则平均活度系数 γ_\pm 为.....()

- [A] $(108)^{1/5} m$ [B] $(\gamma_+^2 \cdot \gamma_-^3)^{1/5} m$ [C] $(\gamma_+^2 \cdot \gamma_-^3)^{1/5}$ [D] $(\gamma_+^3 \cdot \gamma_-^2)^{1/5}$

9. 已知 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\theta = 0.337 \text{ eV}$ ， $\varphi_{\text{Cu}^+, \text{Cu}}^\theta = 0.521 \text{ eV}$ ，则 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+}^\theta$ 是.....()

- [A] -1.84 eV [B] 0.184 eV [C] 0.153 eV [D] 0.352 eV

10. 电解池阴极电流密度 j 与电势的关系曲线为.....()



- [A] (1) [B] (2) [C] (3) [D] (4)

11. 链反应的三大步骤：(1) 链引发，(2) 链传递，(3) 链终止中，对总反应活化能贡献最大的是.....()

- [A] (1) [B] (2) [C] (3) [D] (1) 或 (2)

12. 某反应的活化能为 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则反应温度由 20°C 增加到 40°C ，其速率常数约为原来的.. () [A] 2 倍 [B] 3 倍 [C] 4 倍 [D] 5 倍

13. 某反应速率系数与各元反应速率常数的关系为 $k = k_2 (k_1 / 2k_4)^{1/2}$ ，则反应的表观活化能 E_a 与各元反应活化能的关系为.....()

- [A] $E_a = E_2 + \frac{1}{2} E_1 - E_4$; [B] $E_a = E_2 + \frac{1}{2} (E_1 - E_4)$;
 [C] $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$; [D] $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)$ 。

14. 兰缪尔吸附等温式 $\theta = bp / (1 + bp)$ 中，常数 b 的物理意义是.....()

- [A] 吸附作用平衡常数的倒数 [B] 吸附作用的平衡常数

[C] 吸附过程的速率常数

[D] 脱附过程的速率常数

15. Tyndall 现象是发生了光的什么的结果.....()

[A] 散射

[B] 反射

[C] 折射

[D] 透射

二、填空题 (共18分)

16. (本小题 2 分) 理想气体等温可逆膨胀过程体系对环境做的功最_____, 等温可逆压缩过程环境对体系做的功最_____。(填“大”或“小”)

17. (本小题 3 分) 吉布斯自由能变 ΔG 作为判据的条件是: _____, _____, _____。

18. (本小题 2 分) 273K, $2p^\theta$ 的时, 水的化学势 $\mu_{\text{水}}$ 与冰的化学势 $\mu_{\text{冰}}$ 相比较, 其大小关系为_____。

19. (本小题 2 分) 水在三相点附近的蒸发焓和熔化焓分别为 $45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则在三相点附近冰的升华焓为_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

20. (本小题 2 分) 同种液体, 在一定温度下形成液滴、气泡和平面液体, 对应的饱和蒸汽压分别为 $p_{\text{液滴}}$ 、 $p_{\text{气泡}}$ 和 $p_{\text{平面}}$, 则三者从大到小的关系为_____。

21. (本小题 2 分) 298K 时, 水的表面张力为 $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$,

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A, p, n_B} = -1.57 \times 10^{-4} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在 298K、100kPa 时, 表面积可逆增加 $2 \times 10^{-4} \text{m}^2$,

对系统做功_____, 熵变为_____。

22. (本小题 3 分) 293 K 时丙酮的表面张力为 $0.0233 \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度 $790 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 将半径为 0.01 cm 的毛细管插入其中, 液面上升了_____厘米 (保留两位小数)。

23. (本小题 2 分) 在碱性溶液中用 HCHO 还原 HAuCl_4 制备金溶胶的反应如下: $\text{HAuCl}_4 + 5\text{NaOH} \rightarrow \text{NaAuO}_2 + 4\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaAuO}_2 + 3\text{HCHO} \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O}$, 此处, NaAuO_2 是稳定剂, 胶团结构为_____。

第II部分 主观性试题 (02分)

三、简答题 (每小题4分, 共40分)

24. (4分) 夏天将室内电冰箱的门打开, 接通电源并紧闭门窗 (设墙壁、门窗都不传热), 能否使室内温度降低, 为什么?

25. (4分) 被沙锅里的肉汤烫伤的程度要比被开水烫伤厉害得多, 为什么?

26. (4分) 纯水在三相点和冰点时, 都是三相共存, 根据相律, 这两点自由度都应该等于零, 这种说法是否正确? 为什么?

27. (4分) 在一定的温度和压力下, 某反应的 $\Delta_r G_m^\theta > 0$, 是否可以找到合适的催化剂, 使反应得以进行? 为什么?

28. (4分) 在公式 $\Delta_r G_m^\theta = -zE^\theta F$ 中, $\Delta_r G_m^\theta$ 是否表示该电池各物都处于标准态时, 电池反应的 Gibbs 自由能变化值?

29. (4分) 在电解时, 阴、阳离子分别在阳、阴极上放电, 其放电先后次序有何规律? 欲使不同的金属离子用电解方法分离, 需控制什么条件?

30. (4分) 何谓受激单重态和三重态? 荧光与磷光的产生机理有何不同?

31. (4分) 催化反应与非催化反应相比, 催化反应有哪些特点? 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%, 当有某催化剂存在时, 反应速率增加了 20 倍。若保持其他条件不变, 问转化率为多少? 催化剂能加速反应的本质是什么?

32. (4分) 把大小不等的液滴密封在一玻璃罩内, 隔相当长时间后, 估计会出现什么现象? 为什么?

33. (4分) 胶粒发生 Brown 运动的本质是什么? 这对溶胶的稳定性有何影响?

四、证明题 (10 分)

34. (本小题 10 分) 对只做膨胀功的封闭体系, 求证:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

(2) 设某气体的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$, 其中 $\alpha > 0$, 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

五、计算题 (40 分)

35. (本小题 8 分) 1mol 理想气体在 273K、1000KPa 下, 经等温可逆膨胀过程, 其最后压力为 100KPa, 计算下列过程的 W、Q、 ΔU 、 ΔS 、 $\Delta_{iso}S$ 、 ΔA 、 ΔG (已知: $C_{V,m} = 3/2R$, $S_m(273K) = 10J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

36. (本小题 12 分) 在 300K 时, 液态 A 的蒸气压为 37.33 kPa, 液态 B 的蒸气压为 22.66 kPa, 当 2mol A 与 2mol B 混合后, 液面上蒸气的总压为 50.66 kPa, 在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60。假定蒸气为理想气体, 试求:

- (1) 溶液中 A 和 B 的活度;
- (2) 溶液中 A 和 B 的活度系数;
- (3) 混合过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_{mix} G^{re}$;
- (4) 如果溶液是理想的, 求混合过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_{mix} G^{id}$ 。

37. (本小题 12 分) 有如下电池: $Cu(s) | CuAc_2(0.1 mol \cdot kg^{-1}) | AgAc(s) | Ag(s)$ 已知 298K 时该电池的电动势 $E(298K) = 0.372V$, 308K 时, $E(308K) = 0.374V$, 设电动势 E 随温度的变化是均匀的。又知 298K 时, $\varphi^\theta(Ag^+ | Ag) = 0.799V$, $\varphi^\theta(Cu^{2+} | Cu) = 0.337V$ 。

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 298K 时, 当可逆地输出 2mol 电子的电荷量时, 求电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$;
- (3) 求 298K 时醋酸银 $AgAc(s)$ 的溶度积 K_{sp}^θ (设活度因子均为 1)。

已知: $\varphi_{Ag^+/Ag}^\theta = 0.80V$ $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\theta = 0.337V$

38. (本小题 8 分) 某有机化合物 A, 在酸的催化下发生水解反应, 在 323K, pH=5 的溶液中进行时, 其半衰期为 69.3min, 在 pH=4 的溶液中进行时, 其半衰期为 6.93min, 且知在两个 pH 的条件下, $t_{1/2}$ 均与 A 的初始浓度无关, 设反应的速率方程为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [H^+]^\beta \quad \text{试计算:}$$

- (1) α , β 的值;
- (2) 在 323K 时, 反应速率常数 k 值;
- (3) 在 323K 时, 在 pH=3 的水溶液中, A 水解 80% 所需的时间。

六、相图题 (12 分)

39. (本小题 12 分) Zn (A) 与 Mg (B) 形成的二组分低共熔相图具有两个低共熔点, 一个含 Mg 的质量分数为 0.032, 温度为 640K, 另一个含 Mg 的质量分数为 0.49, 温度为 620K 在系统的溶液组成曲线上有一个最高点, 含 Mg 的质量分数为 0.157, 温度为 860K。已知 Zn (s) 和 Mg (s) 的熔点分别为 690K 和 920K。

- (1) 试画出 Zn (A) 与 Mg (B) 形成的二组分低共熔相图 ($T-x$ 图), 并分析各区的相态和自由度;
- (2) 用相律说明含 Mg 的质量分数为 0.80 的熔化物, 在从 973K 冷却到 573K 过程中的相变和自由度的变化, 并绘制出冷却过程中的步冷曲线。