

扬州大学

2018 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. 物质的量为 n 的范德华气体的状态方程是 (1); 气体的压缩因子 Z 定义为 (2)。
2. 对于任何宏观物质, 其焓 H (3) (填 $>$, $<$, 或 \neq) 内能 U , 因为 (4)。
对于理想气体, 其 ΔH (5) ΔU (填 $>$, $<$, 或 \neq), 因为 (6)。
3. 可逆电池的电动势一般来说随压力而变, 这是因为 (7)。
4. 激发单重态是指 (8)。
5. 以 As_2O_3 与略过量的 H_2S 制成的硫化砷 (As_2S_3) 溶胶, 其胶团结构可表示为 (9);
以 $FeCl_3$ 在热水中制备 $Fe(OH)_3$ 溶胶, 其胶团结构可表示为 (10)。

二、 选择题 (每题 2 分, 共 15 题 30 分)

1. 一个可以重复使用的充电电池以 1.8 V 的输出电压放电, 然后以 2.2 V 的电压充电使电池恢复原状, 整个过程的功、热及体系的吉布斯自由能的变化为 (第一定律用 $dU = \delta Q - \delta W$ 表示): ()
A. $W < 0$ $Q < 0$ $\Delta G = 0$ B. $W > 0$ $Q < 0$ $\Delta G < 0$
C. $W > 0$ $Q > 0$ $\Delta G < 0$ D. $W < 0$ $Q > 0$ $\Delta G = 0$
2. 1 mol 、 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. 在 50°C 时液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 3 倍, A、B 二液体形成理想溶液。液气平衡时在液相中 A 的摩尔分数为 0.5, 则气相中 B 的摩尔分数为 ()
A. 0.15 B. 0.25 C. 0.50 D. 0.65 E. 0.75
4. 在 300 K 时, 5 mol 的某理想气体由 10 dm^3 等温可逆膨胀到 100 dm^3 , 则此过程的 $\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 为 ():
A. 95.7 B. 287100 C. 191.4 D. 47.8
5. $NH_4HS(s)$ 放入含有 $x\text{ mol } NH_3(g)$, $y\text{ mol } H_2S(g)$ 的容器中, 并达到平衡, 则独立组分数 C , 相数 Φ 及自由度数 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. 速率常数与活化能关系的 Arrhenius 公式适用的范围, 下面表述中最正确的是 ()

- A. 基元反应
 B. 复杂反应各基元步骤
 C. 基元反应与有级数可言的复杂反应
 D. 基元反应与复杂反应

7. 洗涤时用表面活性剂能除去油脂油垢 ()

- A. 完全是由于润湿作用
 B. 完全是由于加溶作用
 C. 完全是由于乳化作用
 D. 是由于上述三种作用的综合

8. 298 K 时, $\varphi^\circ(\text{Au}^+, \text{Au}) = 1.68 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{Au}^{3+}, \text{Au}) = 1.50 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 则反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}$ 的热力学平衡常数约等于: ()

A. 4.5×10^{21} B. 5.0×10^{24} C. 2.4×10^{15} D. 2.3×10^{-22}

9. 多孔固体表面易吸附水蒸气, 而不易吸附氧气、氮气, 主要原因是 ()

- A. 水蒸气分子量比 O_2 、 N_2 小;
 B. 水蒸气分子的极性比 O_2 、 N_2 要大;
 C. 水蒸气的凝聚温度比 O_2 、 N_2 高;
 D. 水蒸气在空气中含量比 O_2 、 N_2 要少。

10. 大分子溶液的敏化作用指的是: 大分子溶液 ()

- A. 可以显著提高溶胶的稳定性;
 B. 可以显著减小某一电解质对溶胶的聚沉值;
 C. 直接导致溶胶的聚沉;
 D. 在加入电解质后产生沉淀。

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. 金属与溶液间电势差的大小和符号主要取决于 ()

- A. 金属的表面性质
 B. 溶液中金属离子的浓度
 C. 金属与溶液的接触面积
 D. 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度

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. 酸碱催化剂的主要特征 ()

- A. 反应中有酸的存在
 B. 反应中有碱的存在
 C. 反应中有质子的转移
 D. 反应中有电解质存在

三、 推导证明题 (每题 10 分, 共 2 题 20 分)

1. $(\frac{\partial S}{\partial T})_P = C_P / T$ 和 $(\frac{\partial C_P}{\partial P})_T = -T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P$

2. 如果再一玻璃弯管两端有两个大小不同的肥皂泡, 当开启玻璃塞, 使两个肥皂泡相通时, 试问大泡变大, 小泡变小, 还是大泡变小, 小泡变大?

四、 问答题 (每题 10 分, 共 3 题 30 分)

1. 当用等体积的 0.08mol/L KI 和 0.1mol/L AgNO₃ 溶液制备 AgI 溶胶时, 下面电解质的聚成能力。

(1) CaCl₂; (2) NaCN; (3) Na₂SO₄; (4) MgSO₄

2. 请说明光化学反应与热化学反应的区别, 并根据光学原理解释为何大多数植物叶片都是绿色的。

3. 298K 及 P⁰ 下, 用 Pt 电极电解某 HNO₃ 水溶液, 理论分解电压为 1.229V。但实际上, 当电解池的外加电压为 1.69V 时, 在阴极和阳极上才明显有 H₂ 和 O₂ 泡排出。请写出该电解池对应的电池、电池反应, 图示说明电解过程中电流与外加电压的关系并简要说明之。

五、 计算题 (每题 10 分, 共 5 题 50 分)

1. 1 mol 单原子理想气体始态为 273 K、P⁰, 经恒压下体积加倍这一可逆变化后, 试计算上述过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG、ΔF。已知 273K、P⁰ 下该气体的摩尔熵为 100J·K·mol⁻¹。

2. 已知 298 K 时的下列数据:

	BaCO ₃ (s)	BaO(s)	CO ₂ (g)
Δ _f H _m ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)	-1219	-558	-393
S _m ⁰ /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	112.1	70.3	213.6

试计算:

(1) 298 K 时 BaCO₃ 分解反应的 Δ_rG_m⁰、Δ_rH_m⁰ 及 Δ_rS_m⁰。

(2) 298 K 时 BaCO₃ 分解压力。

(3) 假设分解反应的 ΔC_p = 0, 求 BaCO₃ 的分解温度。

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. 某一化学反应, 在 298K 和标准大气压力下进行, 当反应进度为 1mol 时, 放热 40.0KJ。若使反应通过可逆电池来完成, 反应程度相同, 则吸热 4.0KJ。

(1) 计算反应进度为 1mol 时的熵变 $\Delta_r S_m$ 。

(2) 当反应不通过可逆电池完成时, 求环境的熵变和隔离系统的总熵变, 从隔离系统的总熵变值说明了什么问题?

(3) 计算系统可能做的最大功的值。

5. 在 300K-500K 温度范围内, 某物质 A 与 B 的反应速度与体系的酸碱度有关。实验测得该反应速率方程为 $r = k c_A^\alpha c_H^\beta$ (c_A 和 c_H 分别为 A 物质浓度和氢离子浓度), 反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与 A 和氢离子的初始浓度均无关。求(1) 速度方程的表达式; (2) 在 pH=5 条件下, 当反应温度为 300K 时 $t_{1/2}=20\text{min}$, 当反应温度为 500K 时 $t_{1/2}=1.2\text{min}$, 求反应的活化能(假设活化能与温度无关); (3) 求在 pH=5、反应温度为 400K 时, A 反应掉 70%所需要的时间。