

安徽师范大学

2016 年招收硕士研究生考题

科目名称: 物理化学 科目代码: 911

考生请注意: 答案必须写在答题纸上, 写在本考题纸上的无效!
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、熵是混乱度的量度, 下列说法中不正确的是: ()
A、同一种物质的 $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$
B、同种物质温度越高熵值越大
C、分子内含有原子数越多熵值越大
D、0K 时任何纯物质的熵值都等于零
- 2、一种实际气体, 其状态方程为 $PV_m = RT + \alpha P$ ($\alpha < 0$), 该气体经节流膨胀后, 温度将: ()
A、升高 B、下降 C、不变 D、不能确定
- 3、A 与 B 可以构成 2 种稳定化合物与 1 种不稳定化合物, 那么 A 与 B 的体系可以形成几种低共熔混合物: ()
A、5 种 B、4 种 C、3 种 D、2 种
- 4、挥发性溶质溶于溶剂形成的稀溶液, 溶液的沸点会 ()
A、降低 B、升高 C、不变 D、可能升高或降低
- 5、在 N 个独立可别粒子组成体系中, 最可几分布的微观状态数 t_m 与配分函数 q 之间的关系为: ()
A、 $t_m = 1/N! \cdot q^N$ B、 $t_m = q^N \cdot e^{U/kT}$
C、 $t_m = 1/N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$ D、 $t_m = N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$
- 6、298 K 时, 在电池 $Pt | H_2(p^\ominus) | H^+(a=1) || CuSO_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | Cu(s)$ 右边溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} Na_2SO_4$ 溶液时(不考虑稀释效应), 则电池的电动势将: ()
A、上升 B、下降 C、基本不变 D、无法判断

7、某反应，其半衰期与起始浓度成反比，则反应完成 87.5% 的时间 t_1 与反应完成 50% 的时间 t_2 之间的关系是：()

- A、 $t_1 = 2t_2$ B、 $t_1 = 4t_2$ C、 $t_1 = 5t_2$ D、 $t_1 = 7t_2$

8、双分子气相反应 $A + B = D$ ，其阈能为 $50.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，反应在 400K 时进行，该反应的活化焓为：()

- A、 $46.674 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B、 $45.012 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C、 $43.349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D、 $48.337 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

9、把 NaCl 加入水中后，所产生的结果是：()

- A、 $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ ，正吸附 B、 $\frac{d\gamma}{dc} > 0$ ，正吸附
C、 $\frac{d\gamma}{dc} > 0$ ，负吸附 D、 $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ ，负吸附

10、对胶团结构为 $[(\text{Au})_m \cdot n\text{AuO}_2 \cdot (n-x)\text{Na}^+]^{x-} \cdot x\text{Na}^+$ 的金溶胶，除稳定剂以外，无其它电解质存在时，其电动电势的大小：()

- A、取决于 m 的大小 B、取决于 n 的大小
C、取决于 x 的大小 D、取决于 m 、 n 、 x 中的任何一个

二、 填空题 (每空 2 分; 共 20 分)

1、 298K 时，当 H_2SO_4 溶液的浓度从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，其电导率 κ 将_____，摩尔电导率 Λ_m 将_____。(填增加、减少或不变)

2、已知在定压下某液相反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ， k_1 和标准平衡常数 K^\ominus 与反应温度 T 有下列关系：

$$\ln\left(\frac{k_1}{s^{-1}}\right) = -\frac{2000}{T/K} + 6.0, \quad \ln K^\ominus = \frac{2000}{T/K} - 5.0$$

则，该正向反应为_____级反应，其标准摩尔焓变为_____。

3、某化学反应在等温等压 (400K , p^\ominus) 下进行，放热 40000 J ；若使反应通过可逆电池完成，吸热 4000 J ，则体系的 $\Delta_r S_m =$ _____ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，体系所可能作的最大电功为_____ J 。

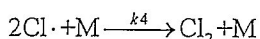
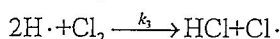
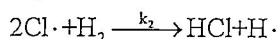
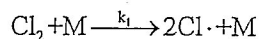
4、 298 K , p^\ominus 下， 1 mol 甲苯与 1 mol 苯混合形成理想溶液，混合过程的 $\Delta_{\text{mix}} H =$ _____， $\Delta_{\text{mix}} S =$ _____。

- 5、以 Pt 为电极电解 Na_2SO_4 水溶液。在两极区域各加数滴石蕊试液，在电解过程中，阳极区溶液将呈现_____颜色，阴极区溶液将呈现_____颜色。

三、证明题 (共 2 题; 共 25 分)

1、(15 分) 证明: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

- 2、(10 分) 气相反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$ 的机理为:



试证: $\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}$

四、计算题 (共 6 题; 共 75 分)

- 1、(15 分) 压力一直到 101.325 MPa, 氮气仍服从下面状态方程: $pV_m = RT + bp$, 式中常数 $b = 3.90 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算在 500 K 下 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 从 101.325 kPa 等温压缩到 101.325 MPa 时的 ΔU_m , ΔH_m , ΔS_m , ΔA_m , ΔG_m 。

- 2、(15 分) 以知某物质 B 在液体和固体状态的饱和蒸汽压 $p(l)$ 及 $p(s)$ 与温度的关系式分别为:

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{2013}{T/\text{K}} + 22.405 \quad \ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{3133}{T/\text{K}} + 27.650$$

- (1) 计算下述过程的 ΔG : $\text{B}(\text{s}, 1\text{mol}, 300 \text{ kPa}, 200 \text{ K}) \rightarrow \text{B}(\text{l}, 1\text{mol}, 300 \text{ kPa}, 200 \text{ K})$
 (2) 判断在 200 K, 300 kPa 下, 物质在液态能否稳定存在?

- 3、(10 分) 5 mol 过冷水在 -5°C , 101.3 kPa 下凝结为冰, 计算过程的 ΔG 并判断过程在此条件下能否发生。已知水在 0°C , 101.3 kPa 下凝固热 $\Delta H_{\text{m,凝}} = -6.009 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的平均热容为 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 冰的平均热容为 $37.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 4、(10 分) 对于气体 HCN 的转动远红外光谱测量结果表明, $I = 1.89 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 试求:

(1) 900K 时该分子的转动配分函数 q_r ;

(2) 转动对 $C_{V,m}$ 的贡献 ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

5、(15分) 已知 25°C 时电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(1000\text{Pa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$ 的电动势温度系数为 $2.40 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, $z=1$ 时电池反应的 $\Delta_r H_m = 40.0$ 。已知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1} \text{ HCl}$ 的平均离子活度因子为 $0.7340 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.8000 \text{ V}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算 25°C 时 Ag-AgCl 电极的标准电极电势 $E^\ominus\{\text{AgCl(s)} | \text{Ag}\}$;
- (3) 求 25°C 时 AgCl 的溶度积 K_{sp} 。

6、(10分) 正丁醇 ($M_r=74$) 蒸气骤冷至 273K, 发现其过饱和度 (即 p/p^0) 约达到 4, 方能自行凝结为液滴。若在 273K 时, 正丁醇的表面张力 $\gamma=0.0261 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 $\rho=1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算: (1) 在此过饱和度下开始凝结为液滴的半径; (2) 每一液滴中所含正丁醇的分子数。