

机密★启用前

江苏大学 2004 年硕士研究生入学考试试题

共 5 页
 第 1 页

考试科目：物理化学

考生注意：答案必须写在答题纸上，写在试题及草稿纸上无效！考生需带科学计算器。

一、选择题（40 分，每题 2 分）

- 对于任何循环过程，系统经历了 i 步变化，则据热力学第一定律应该是-----（ ）
 (A) $\sum Q_i = 0$, (B) $\sum W_i = 0$, (C) $(\sum Q_i + \sum W_i) > 0$, (D) $(\sum Q_i + \sum W_i) = 0$
- 1 mol 水银蒸气在正常沸点 630K 时压缩成液体, 已知其蒸发热为 $54566 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设水银蒸气为理想气体, 则此过程的 ΔU 和 ΔH 为-----（ ）
 (A) $\Delta U = \Delta H = 54566 \text{ J}$ (B) $\Delta U = -49328 \text{ J}, \Delta H = -54566 \text{ J}$
 (C) 由于定温, 故 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ (D) $\Delta U = -59804 \text{ J}, \Delta H = -54566 \text{ J}$
- 某反应 $A + 2B \rightarrow C$, 已知 298K 时标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = 80.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta C_{p,m} = 0$, 则 1000K 时 $\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K})$ 为-----（ ）
 (A) $\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) > \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ (B) $\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) < \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$
 (C) $\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ (D) $\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) = 0$
- 理想气体与温度为 T 的大热源接触作定温膨胀吸热 Q , 所作的功是变到相同终态的最大功的 20%, 则系统的熵变为-----（ ）
 (A) Q/T (B) 0 (C) $5Q/T$ (D) $-Q/T$
- 可逆热机的效率最高, 在其它条件相同的情况下, 假设由可逆热机牵引火车, 其速度将--（ ）
 (A) 最快 (B) 最慢 (C) 中等 (D) 不能确定
- 液态水在 373K 及 101325Pa 下汽化为水蒸汽, 则该过程的-----（ ）
 (A) $\Delta H = 0$ (B) $\Delta S = 0$ (C) $\Delta A = 0$ (D) $\Delta G = 0$
- 理想溶液的通性是-----（ ）
 (A) $\Delta V_{\text{mix}} = 0, \Delta H_{\text{mix}} = 0, \Delta S_{\text{mix}} > 0, \Delta G_{\text{mix}} < 0$
 (B) $\Delta V_{\text{mix}} = 0, \Delta H_{\text{mix}} = 0, \Delta S_{\text{mix}} > 0, \Delta G_{\text{mix}} = 0$
 (C) $\Delta V_{\text{mix}} = 0, \Delta H_{\text{mix}} > 0, \Delta S_{\text{mix}} > 0, \Delta G_{\text{mix}} < 0$
 (D) $\Delta V_{\text{mix}} = 0, \Delta H_{\text{mix}} = 0, \Delta S_{\text{mix}} = 0, \Delta G_{\text{mix}} = 0$
- A 和 B 能形成理想溶液, 已知在 373K 时纯液体 A 的蒸汽压力为 133.32kPa, 纯液体 B 的蒸汽

压为 66.66kPa, 当 A 和 B 的二元溶液中 A 的摩尔分数为 0.5 时, 与溶液平衡的蒸汽中 A 的摩尔分数是----- ()

- (A)1 (B)3/4 (C)2/3 (D)1/2

9. 在 T、P 条件下化学反应 $2A(g)+B(g)\rightleftharpoons 3C(g)$ 自发地由反应物变为产物, 则反应体系中化学势之间应满足----- ()

- (A) $2\mu_A+\mu_B>3\mu_C$ (B) $2\mu_A+\mu_B<3\mu_C$ (C) $2\mu_A+\mu_B=3\mu_C$ (D) $\mu_A+\mu_B>\mu_C$

10. 反应(1) $SO_2(g)+1/2O_2(g)=SO_3(g)$ 的平衡常数为 $K_{p,1}^\ominus$

(2) $2SO_3(g)=2SO_2(g)+O_2(g)$ 的平衡常数为 $K_{p,2}^\ominus$

则 $K_{p,1}^\ominus$ 与 $K_{p,2}^\ominus$ 的关系为----- ()

- (A) $K_{p,1}^\ominus=K_{p,2}^\ominus$ (B) $(K_{p,1}^\ominus)^{-2}=K_{p,2}^\ominus$

- (C) $K_{p,1}^\ominus=(K_{p,2}^\ominus)^2$ (D) $K_{p,1}^\ominus=1/K_{p,2}^\ominus$

11. 反应 $H_2(g)+1/2O_2(g)=H_2O(l)$, 当 $O_2(g)$ 因反应消耗了 0.2mol 时, 反应进度 ξ 为 (mol)---- ()

- (A)0.2 (B)0.1 (C)0.4 (D)无法确定

12. 对于单组分物系的汽液平衡研究, 若 $\ln p$ 与 $1/T$ 成直线关系, 则 $\Delta_1^s H_m$ 为----- ()

- (A) $\Delta_1^s H_m=0$ (B) $\Delta_1^s H_m=\text{常数}$ (C) $\Delta_1^s S_m=0$ (D) $\Delta_1^s H_m=f(T)$

13. 313K 时纯液体 A 的饱和蒸汽压是纯液体 B 的 21 倍, A 和 B 能形成理想溶液, 若气相中 A 和 B 的摩尔分数相等, 则液相中 A 和 B 的摩尔分数之比 $X_A:X_B$ 应为----- ()

- (A)1: 21 (B)21: 1 (C)22: 21 (D)1: 22

14. 298K 时, 有浓度均为 0.001mol kg^{-1} 的下列电解质溶液其离子平均活度系数 γ_{\pm} 最大的是--- ()

- (A) $CuSO_4$ (B) $CaCl_2$ (C) $LaCl_3$ (D) $NaCl$

15. 下列两电池反应的标准电动势分别为 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus , 则两个值的关系为:

(1) $1/2H_2(p^\ominus)+1/2Cl_2(p^\ominus)=HCl(a=1)$

(2) $2HCl(a=1)=H_2(p^\ominus)+Cl_2(p^\ominus)$ ----- ()

- (A) $E_2^\ominus=2E_1^\ominus$ (B) $E_2^\ominus=-E_1^\ominus$ (C) $E_2^\ominus=-2E_1^\ominus$ (D) $E_1^\ominus=2E_2^\ominus$

16. $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的水溶液的离子强度为----- ()

- (A) $6.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) $3.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

- (C) $4.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (D) $5.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

17. $\text{H}_2(\text{p}^\ominus) + 1/2\text{O}_2(\text{p}^\ominus) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 该反应可通过爆鸣气反应生成, 也可以通过氢氧可逆电池完成, 两者的焓变分别为 $\Delta_r H_m(1)$ 和 $\Delta_r H_m(2)$, 则两个焓变的关系为----- ()
- (A) $\Delta_r H_m(1) = \Delta_r H_m(2)$ (B) $\Delta_r H_m(1) > \Delta_r H_m(2)$
(C) $\Delta_r H_m(1) < \Delta_r H_m(2)$ (D) 条件不够, 无法确定
18. 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的速率常数 k 的单位是 $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, 则此反应的级数是----- ()
- (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
19. 对于一个确定的化学反应来说, 下列说法中正确的是----- ()
- (A) $\Delta_r G_m^\ominus$ 越负, 反应速率越快 (B) $\Delta_r H_m^\ominus$ 越负, 反应速率越快
(C) 活化能越大, 反应速率越快 (D) 活化能越小, 反应速率越快
20. 在抽空密闭容器中加热 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 有一部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 当体系建立平衡时, 其组分数 K 和自由度 f 是----- ()
- (A) $K=1, f=1$ (B) $K=2, f=2$
(C) $K=3, f=3$ (D) $K=2, f=1$

二、填空题 (20 分, 每空 1 分)

1. 1mol 理想气体在定压下升温 1°C 时, 该过程的功 $W =$ _____ (1) _____;
2. 下列反应: $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 其速率方程对 NO 是二级, 对 H_2 是一级, 则速率方程是 _____ (2) _____; 若浓度以 mol dm^{-3} 、时间以 s 表示, 反应速率常数的单位 _____ (3) _____。
3. 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 则该反应的标准平衡常数 $K^\ominus =$ _____ (4) _____。
4. 可逆电池应该具备的条件是 _____ (5) _____、_____ (6) _____。
5. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的极限摩尔电导率与 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 离子极限摩尔电导率之间的关系为 _____ (7) _____。
6. $Q_V = \Delta U$ 适用的条件为: _____ (8) _____。
7. 请指出下列各量哪些是偏摩尔量、哪些是化学势?
- $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$, $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,V,n_j}$, $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$
- 偏摩尔量为: _____ (9) _____; 化学势 _____ (10) _____。
8. 298K 时, 已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0.771\text{V}$, $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = 0.150\text{V}$, 则反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ 的

$\Delta_r G_m^\ominus$ 值为 (单位: kJ mol^{-1}) (11)。

9. 气相反应 $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{NO}$ 达到平衡(气体符合理想气体), 其热力学平衡常数 K^\ominus 、压力平衡常数 K_p 和摩尔分数平衡常数 K_x 之间的关系为 (12)。

10. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$, 经实验测得其速率方程式为:

$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^n[\text{CO}]$, 当温度及 CO 浓度维持不变而使 Cl_2 浓度增至 3 倍时, 反应速率加快到

原来的 5.2 倍, 则相应于 Cl_2 的 n 值是 (13)。

11. 盐桥的作用是 (14); 实验室里通常用 (15) 物质作盐桥。

12. 将反应 $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 设计成一个原电池为 (16)。

13. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 成平衡, 则该系统的组分数 K 和自由度 f 分别为 (17)。

14. 某反应的速度常数 $k = 4.67 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 初始浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则反应的半衰期 $t_{1/2}$ (18)。

15. 某非挥发性溶质溶于水形成稀溶液, 其质量摩尔浓度为 $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则沸点升高值 (19) 凝固点降低值 (用 “>、<、=” 填空)。

16. 实际气体节流膨胀的热力学特点是 (20)。

三、简答或论证题(30分,每题5分)

- 1mol 理想气体在 300K、 $1p^\ominus$ 时反抗 $0.5p^\ominus$ 的恒外压膨胀到 300K、 $0.5p^\ominus$ 的终态, 试用过程方向性的判据说明是否自发过程。
- 用热力学方法论证: 270K、 p^\ominus 压力下冰比水稳定。利用状态函数法画出表示途径的框图, 且用 Gibbs 自由能判据说明之。
- 使用催化剂能否提高反应物的转化率? 为什么?
- 化学反应速率方程能否根据计量方程式直接写出? 为什么?
- 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337\text{V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$, 试用电化学理论说明电子工业中制作印刷电路的原理, 即为什么 FeCl_3 溶液能腐蚀铜板?
- A 与 B 在固态时完全不互溶, p^\ominus 压力时 A 的熔点为 30°C , B 的熔点为 60°C , A、B 在 10°C 为低共熔点, 低共熔物组成为 B 的物质的量分数 $x_B = 0.6$, 设 A、B 相互溶解的溶解度曲线均为

直线。(1) 作出该二元系统熔点-组成图($t-x_B$ 图); (2) 标出相图中各区域的稳定相及自由度; (3) 70°C 、 $x_B=0.4$ 的熔液冷却至什么温度立即分离可得到最多量的什么纯固体?

四、计算题(60分,每题10分)

- 1mol 理想气体从 298K 、 p^\ominus 压力等温可逆压缩至 $10 p^\ominus$ 。(1) 求过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG ; (2) 如先在 298K 以 $10 p^\ominus$ 的恒外压把此气体压缩到 $10 p^\ominus$ 压力, 再在恒定 $10 p^\ominus$ 降温至 298K , 求全过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。
- (1) 1mol 液体乙醇在正常沸点 (p^\ominus 压力下的沸点) 78°C 时可逆气化为蒸气, 已知正常气化热 $\Delta_f H_m^\ominus = 39.47\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。(2) 1mol 液体乙醇在 78°C 、 p^\ominus 外压下突然撤去外压气化为 78°C 、 p^\ominus 压力下的乙醇蒸气, 求过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。
- (1) 温度为 T 时, 液体 A 与 B 的饱和蒸气压分别为 $1.4 p^\ominus$ 和 $0.50 p^\ominus$, A 与 B 形成理想液态混合物。当液相中 A 的物质的量分数 $x_A=0.40$ 时, 求平衡气相的总压力与气相的组成; (2) 如要求形成的理想液态混合物在 p^\ominus 压力下沸点为 T , 求平衡液相与气相的组成。
- 454K 到 475 之间反应 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^\ominus 与温度 T 的关系为 $\lg K^\ominus = -2100/T + 4.66$ 。已知 $\Delta_f H_m^\ominus, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) = -236\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。设反应的 $\Delta_r C_p = 0$ 。(1) 计算 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{g})$ 标准生成热; (2) 计算 473K 时反应的 K^\ominus 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。
- 298K 时, $E^\ominus[\text{Br}^-|\text{TlBr}(\text{s})-\text{Tl}(\text{s})] = -0.5766\text{V}$, 电池 $\text{Tl}(\text{s})-\text{TlBr}(\text{s})|\text{HBr}(1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}(\text{s})$ 的标准电动势的温度系数 $(\partial E^\ominus/\partial T)_p = -0.003\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。设通电量为 1F 。(1) 写出正、负极反应与电池反应。(2) 计算 308K 时上述电池的标准电动势 $E^\ominus_{308\text{K}}$ 。(3) 计算 298K 时上述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。
- 双分子反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 在 623K 、A 的初浓度为 $0.400\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时半衰期为 105 秒(s)。(1) 求反应速率常数; (2) 求 A(g) 反应掉 90% 所需的时间; (3) 如反应活化能 $E_a = 140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求 573K 时最大反应速率; (4) 使用催化剂后如反应级数不变, 指前因子不变, 活化能变为 $130\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 再求 573K 时最大反应速率。



www.kaoyan.com