

机密★启用前

江苏大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

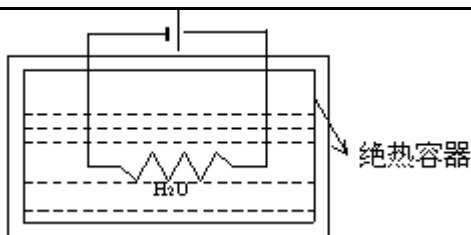
考试科目：物理化学

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）

- 某绝热封闭体系在接受了环境所做的功之后,其温度:----- ()
 (A) 一定升高 (B) 一定降低
 (C) 一定不变 (D) 不一定改变
- 在 300 K 时, 液体 A 和 B 部分互溶形成 α 和 β 两个平衡相,在 α 相,A 的摩尔分数为 0.85,纯 A 的饱和蒸气压是 22 kPa,在 β 相中 B 的摩尔分数为 0.89,将两层液相视为稀溶液,则 A 的亨利常数为:----- ()
 (A) 25.88 kPa (B) 200 kPa
 (C) 170 kPa (D) 721.2 kPa
- N_2 的临界温度是 124 K, 如果想要液化 N_2 就必须:----- ()
 (A) 在恒温下增加压力 (B) 在恒温下降低压力
 (C) 在恒压下降高温度 (D) 在恒压下降低温度
- 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应的半衰期与反应物初始浓度:----- ()
 (A) 成正比 (B) 成反比 (C) 平方成反比 (D) 无关
- 反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ (I); $A \xrightarrow{k_2} D$ (II), 已知反应 I 的活化能 E_1 大于反应 II 的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例?----- ()
 (A) 提高反应温度 (B) 延长反应时间 (C) 加入适当催化剂 (D) 降低反应温度
- 下述体系中的组分 B, 选择假想标准态的是----- ()
 (A) 混合理想气体中的组分 B (B) 混合非理想气体中的组分 B
 (C) 理想溶液中的组分 B (D) 稀溶液中的溶剂
- 在 298 K 无限稀释的水溶液中, 下列离子摩尔电导率最大的是:----- ()
 (A) La^{3+} (B) Mg^{2+} (C) NH_4^+ (D) H^+
- 电解金属盐的水溶液时, 在阴极上:----- ()
 (A) 还原电势愈正的粒子愈容易析出
 (B) 还原电势与其超电势之代数和愈正的粒子愈容易析出
 (C) 还原电势愈负的粒子愈容易析出
 (D) 还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出

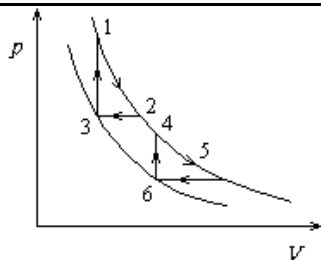
9. 某反应在指定温度下, 速率常数 k 为 $4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 反应物初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 该反应的半衰期应是: ----- ()
 (A) 150 min (B) 15 min (C) 30 min (D) 条件不够, 不能求算
10. (1)溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和
 (2)对于纯组分, 则化学势等于其 Gibbs 自由能
 (3)理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Henry 定律
 (4)理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律
 上述诸说法正确的是: ----- ()
 (A) (1), (2) (B) (2), (3) (C) (2), (4) (D) (3), (4)
11. 某气体服从状态方程 $pV(1-\beta p)=nRT$, β 为与气体性质和温度有关的常数。根据相图和相律可知, 该气体在气相区、气液共存区、临界点时的自由度分别为: ----- ()
 (A) 3, 2, 1 (B) 3, 1, 0
 (C) 2, 1, 0 (D) 2, 1, 1
12. A、B 两液体混合物系统在 T-X 图上出现了最高点, 则该混合物对拉乌尔定律产生-----
 ----- ()
 (A) 正偏差 (B) 负偏差 (C) 没偏差 (D) 无规则
13. 在温度 T 时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 并且已知在 p^θ 压力下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 上述三物理量分别为 p_A , μ_A , T_f , 则----- ()
 (A) $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$
 (B) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$
 (C) $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* > T_f$
 (D) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$, $T_f^* > T_f$
14. 多孔硅胶的强烈吸水性能说明硅胶吸附水后, 表面自由能将: ----- ()
 (A) 变高 (B) 变低 (C) 不变 (D) 不能比较
15. 如图, 在绝热盛水容器中, 浸有电阻丝, 通以电流一段时间, 如以电阻丝为体系, 则上述过程的 Q 、 W 和体系的 ΔU 值的符号为: ----- ()
 (A) $W=0, Q < 0, \Delta U < 0$ (B) $W > 0, Q < 0, \Delta U > 0$
 (C) $W=0, Q > 0, \Delta U > 0$ (D) $W < 0, Q=0, \Delta U > 0$



16. NaCl 水溶液和纯水经半透膜达成渗透平衡时, 该体系的自由度是: ----- ()
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
17. 将氧气分装在同一气缸的两个气室内, 其中左气室内氧气状态为 $p_1=101.3\text{kPa}, V_1=2\text{dm}^3, T_1=273.2\text{K}$; 右气室内状态为 $p_2=101.3\text{kPa}, V_2=1\text{dm}^3, T_2=273.2\text{K}$; 现将气室中间的隔板抽掉, 使两部分气体充分混合。此过程中氧气的熵变为: ----- ()
 (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S < 0$
 (C) $\Delta S = 0$ (D) 都不一定
18. 室温下, $10p^\ominus$ 的理想气体绝热节流膨胀至 $5p^\ominus$ 的过程有:
 (1) $W > 0$ (2) $T_1 > T_2$ (3) $Q = 0$ (4) $\Delta S > 0$
 其正确的答案应是----- ()
 (A) (3), (4) (B) (2), (3) (C) (1), (3) (D) (1), (2)
19. 某反应速率常数与各基元反应速率常数的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}$, 则该反应的表观活化能 E_a 与各基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) $E_a = E_2 + E_1 - E_4$
20. 醌氢醌电极属于: ----- ()
 (A) 第一类电极 (B) 第二类电极
 (C) 离子选择电极 (D) 氧化-还原电极

二、填空题 (20 分, 每题 2 分)

1. 如下图。两条等温线的温度分别为 T_a, T_b 。1mol 理想气体经过路径 1231 的 W_1 与经过路径 4564 的 W_2 大小关系是_____。



- 正反应是放热的对峙反应在一定转化率 x 时, 存在一最宜温度, 此时反应速率 r 与温度 T 的关系 $(\partial r/\partial T)_x =$ _____。
- 25°C 下, 1g 蔗糖溶液溶于 1kg 水中。此液的渗透压为: _____。已知 $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})=342.3$ 。
- 在一定温度和浓度的水溶液中, 带相同电荷数的 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 它们的离子半径依次增大, 但其离子摩尔电导率恰也依次增大, 这是由于: _____。
- 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 则该反应的标准平衡常数 $K^\ominus =$ _____。
- 如果 A、B 两种物质在固-液平衡系统中能形成 m 种稳定化合物, 则对应的固液平衡相图中有相合熔点 _____ 个, 最低共熔点 _____ 个。
- 在稀溶液中, 溶剂水 (A) 的化学势 μ_A 与同温同压下纯水的化学势 μ_A^* 的关系应为 μ_A _____ μ_A^* (填大于、小于或等于)。
- 氢气在金属电极上析出时, 根据条件不同, 超电势随电流密度变化关系分别可用 $\eta = R_j$ 或 $\eta = a + b \lg j$ 表示, 前者适用于低超电势情况, 而后者适用于 _____ 情况。
- $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaNO_3 溶液, 其离子平均活度因子 γ_{\pm} 是 _____。
- 醋酸的分解反应为一级反应, 速率常数 $k_1(\text{s}^{-1})$ 与温度 $T(\text{K})$ 之间的关系为 $\ln k_1 = 27.726 - 1.735 \times 10^4/T$ 。则该反应的活化能是 _____。

三、简答或论证题(30分,每题5分)

- 请用热力学方法说明: 活性炭吸附二氧化氮气体的过程是放热反应。
- 在稀的砷酸溶液中通入 H_2S 制备 As_2S_3 溶胶, 稳定剂是 H_2S 。
 - 写出该胶团的结构, 并指明胶粒的电泳方向。
 - 电解质 NaCl , MgSO_4 , MgCl_2 , 对该胶体的聚沉能力何者最强?
- 请设计能发生如下反应的自发电池, 并写出正、负极反应。 $\text{Cu}^{2+}(a_1) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(a_2)$, ($a_1 > a_2$)
- 试用相律分析用 C 还原 ZnO 的反应体系中能否通过控制温度来控制 Zn 蒸气的压力。
- 氧化银遇热分解 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$, 已知 298K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 31.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 且不随温度变化、 $K^\ominus = 1.2 \times 10^{-4}$ 。要使氧化银发生分解(即氧气的平衡分压等于 p^\ominus), 需要的最低温度为多少?

6. 写出反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$ 各物质的浓度随时间变化的表达式: $\frac{dc_A}{dt}$; $\frac{dc_B}{dt}$; $\frac{dc_P}{dt}$

四、计算题(60分,每题10分)

1. 将 298 K, p^\ominus 下的 $1\text{dm}^3 \text{O}_2$ (作为理想气体) 绝热压缩到 $5p^\ominus$, 耗费功 502 J. 求终态的 T_2 和 S_2 , 以及此过程中氧气的 ΔH 和 ΔG . 已知: O_2 的 $S_{\text{m}}^\ominus(\text{O}_2, 298\text{K}) = 205.14 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{O}_2) = 29.29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. 在 298 K 时有电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$, 已知 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$, AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.745 \times 10^{-10}$

(1) 写出电池反应

(2) 计算 $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)$

(3) 计算电动势 E (已知 $\lg \gamma_{\pm} = -0.509|z_+z_-|\sqrt{I}$)

3. 某化合物有两种晶型 α 和 β , 298 K, p^\ominus 时 α 和 β 的标准摩尔生成热分别为 $-200.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-198.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 标准摩尔规定熵分别为 $70.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $71.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 它们都能溶于 CS_2 中, α 在 CS_2 中的溶解度以质量摩尔浓度表示为 $10.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 假定 α , β 溶解后活度因子皆为 1.

(1) 求 298 K, 由 α 型转化为 β 型的 $\Delta_{\text{trs}}G_{\text{m}}^\ominus$;

(2) 求 298 K, β 型在 CS_2 中的溶解度.

4. 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, 溶液的正常沸点为 400K, 已知该温度下 A 的饱和蒸气压 $1.5p^\ominus$. 现配制 $x_A = 0.20$ 的溶液, 求平衡气相的组成.

5. 对于某气相反应 $\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g}) \rightarrow \text{D}(\text{g}) + 2\text{E}(\text{g})$ 测得如下的动力学数据:

C_A (mol/L)	C_B (mol/L)	C_C (mol/L)	dC_D/dt
0.20	0.40	0.10	x
0.40	0.40	0.10	4x
0.40	0.40	0.20	8x
0.20	0.20	0.20	x

(1) 分别求出 A、B、C 的反应级数;

(2) 写出反应的速率方程;

(3) 若 $x = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 求该反应的速率常数.

6. (1) 在 1120°C 下用 H_2 还原 $\text{FeO}(\text{s})$, 平衡时混合气体中 H_2 的摩尔分数为 0.54. 求 $\text{FeO}(\text{s})$ 的分压. 已知同温度下 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 3.4 \times 10^{-13}$. (2) 在炼铁炉中, 氧化铁按如下反应还原: $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 求 1120°C 下, 还原

1molFeO(s)需要 CO 若干摩尔? 已知同温度下 $2\text{CO}_2(\text{g})=2\text{CO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus=1.4\times 10^{-12}$ 。