

江苏大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 462

科目名称: 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。

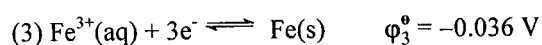
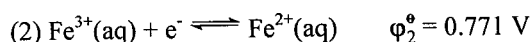
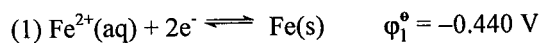
一、选择题 (共 20 分, 每题 2 分)

1. 理想气体反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\circ$ 与温度 T 的关系为: $\Delta_r G_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -21660 + 52.92T/\text{K}$, 若使在标准状态下的反应向右进行, 则应控制反应的温度: ()
- (A) 必须高于 409.3 K (B) 必须低于 409.3 K
(C) 必须等于 409.3 K (D) 必须低于 409.3 °C
2. 下表列出反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的初始浓度和初速:

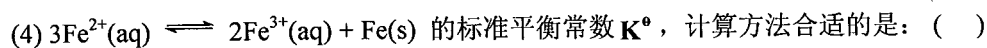
初始浓度 / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		初速 / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$c_{\text{A},0}$	$c_{\text{B},0}$	
1.0	1.0	0.15
2.0	1.0	0.30
3.0	1.0	0.45
1.0	2.0	0.15
1.0	3.0	0.15

此反应的速率方程为: ()

- (A) $r = k c_{\text{B}}$ (B) $r = k c_{\text{A}} c_{\text{B}}$ (C) $r = k c_{\text{A}} (c_{\text{B}})^2$ (D) $r = k c_{\text{A}}$
3. 电解质 i 在溶液中的离子平均活度因子为 $\gamma_i (= \gamma_{\pm})$, 下列判断 γ_i 大小的说法哪个正确?
- (A) $\gamma_i \leq 1$ (B) $\gamma_i \geq 1$ (C) A、B 都有可能 (D) γ_i 恒小于 1
4. 已知 298 K 时下列各式的 ϕ° 值为:



根据以上数据, 计算下述歧化反应



- (A) 只能按式 (1) - 2×(2) 计算 (B) 只能按式 3×(1) - 2×(3) 计算
(C) 只能按式 (3) - 3×(2) 计算 (D) 以上三种方法均可
5. 在某温度下, 当 B 溶解于 A 中形成溶液时, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积

时, (设 B 的偏摩尔体积大于零),若增加压力则 B 在 A 中的溶解度将: ()

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

6. 2 mol 液态苯在其正常沸点(353.2 K)和 101.325 kPa 下蒸发为苯蒸气, 该过程的 $\Delta_{\text{vap}} A$ 等于 ()

- (A) 23.48 kJ (B) 5.87 kJ (C) 2.94 kJ (D) 1.47 kJ

7. 电池 $\text{Cu} | \text{Cu}^+ || \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}$ 和 $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}$ 的反应均可简写作 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$, 此两电池的: ()

- (A) $\Delta_r G_m^\circ, E^\circ$ 均相同 (B) $\Delta_r G_m^\circ$ 相同, E° 不相同
(C) $\Delta_r G_m^\circ$ 不相同, E° 相同 (D) $\Delta_r G_m^\circ, E^\circ$ 均不相同

8. 下列四种表述:

- (1) 等温等压下的可逆相变过程中, 体系的熵变 $\Delta S = \Delta H_{\text{相变}} / T_{\text{相变}}$
(2) 体系经历一自发过程总有 $dS > 0$
(3) 自发过程的方向就是混乱度增加的方向
(4) 在绝热可逆过程中, 体系的熵变为零

两者都不正确者为: ()

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

9. 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: ()

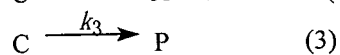
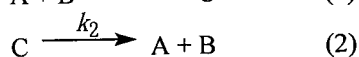
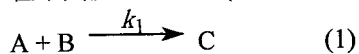
- (A) 成正比 (B) 成反比 (C) 平方成反比 (D) 无关

10. $\text{I}_2(\text{s})$ 与其蒸汽达到平衡时, 该体系的自由度是: ----- ()

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

二、填空题(共 20 分, 每空格 2 分)

1. 在下列反应历程中(P 是最终产物, C 是活性中间物)



如果 $k_2 \gg k_3$, 则生成 P 的速率方程 $d[\text{P}]/dt =$ _____。

2. 电极 $\text{AgNO}_3(m_1) | \text{Ag}(\text{s})$ 与 $\text{ZnCl}_2(m_2) | \text{Zn}(\text{s})$ 组成自发电池的书面表示式为:

_____。选用的盐桥为: _____。

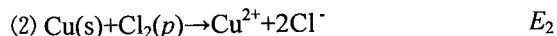
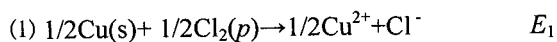
3. 某蛋白质在 323.2 K 时变性并达到平衡状态,即

天然蛋白质 \rightleftharpoons 变性蛋白质

已知该变性过程的 $\Delta_r H_m(323.2\text{ K})=29.288\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

则该反应的熵变 $\Delta_r S_m(323.2\text{ K})=\underline{\hspace{2cm}}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4. 电池反应和电动势如下所示:



设(1)和(2)中各物质的活度均相同, 则 E_1 与 E_2 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

5. 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 $\mu_A \underline{\hspace{1cm}} \mu_A^*$ (填大于、小于或等于)。

6. 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(kJ/mol)是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

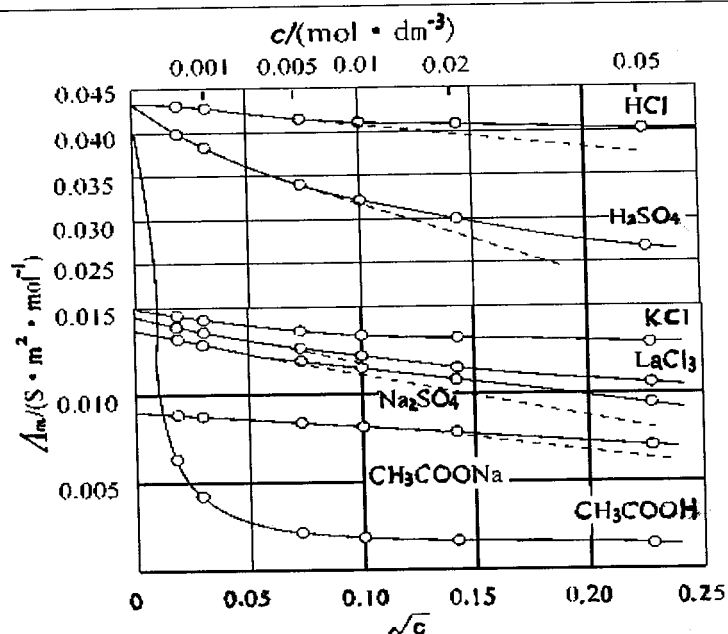
7. 100°C 时, 水的饱和蒸汽压为 100kPa。当溶有尿素并使其物质的量分数等于 0.2 时, 则溶液的蒸汽压(kPa)为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

8. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么在此条件下, 氨的合成反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 标准平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

9. 在抽空密闭容器中加热 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$, 有一部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 HCl(g) , 当体系建立平衡时, 其自由度 F 是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

三、论证题(共 20 分, 每题 10 分)

1. 液体 A 和液体 B 可以形成二组分理想液态混合物, 已知温度为 T 时, A 的饱和蒸汽压小于 B 的饱和蒸汽压, 即 $p_A^* < p_B^*$, 假设 A 和 B 的蒸气符合理想气体, 试证明: 达到气液平衡时, 液体 B 在气相中的组成大于它在液相中的组成, 即 $y_B > x_B$ 。
2. 试根据下图总结归纳出强、弱电解质摩尔电导率随浓度变化的规律, 并简要解释其原因。

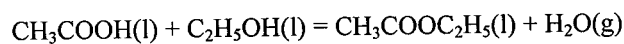


四、计算题(共 90 分, 每题 10 分)

1. 已知乙酸乙酯的燃烧热为 $2246 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298K 时下列各物的摩尔标准生成焓分别为:

物质	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-488.3	277.4	-393	-241.8

298 K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔气化热等于 $43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求下列反应在 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r U_m^\circ$ 。



2. 在 298 K 下, 将 2 g 某化合物溶于 1 kg 水中, 其渗透压与在 298 K 下, 将 0.8 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 和 1.2 kg 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于 1 kg 水中的渗透压相同。

- (1) 求此化合物的分子量;
- (2) 求化合物溶液的凝固点是多少?
- (3) 此化合物溶液的蒸气压降低是多少?

已知水的冰点下降常数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298 K 时水的饱和蒸气压为 3167.7 Pa, 稀溶液密度可视为与水同。

3. 已知在 100kPa 下水的凝固点为 0°C , 在 -5°C 过冷水的比凝固焓 $\Delta_i^s h = -322.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 过冷水和冰的饱和蒸汽压分别为 $p^s(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0.422 \text{ kPa}$, $p^s(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 0.414 \text{ kPa}$ 。今在 100kPa 下, 有 -5°C 1kg 的过冷水变为同样温度、压力下的冰, 设计可逆途径, 分别按可逆途径计算过程的 ΔS 及

ΔG 。

4. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离反应为 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})=2\text{NO}_2(\text{g})$ ，在 50°C 、 34.8kPa 下测得 N_2O_4 的解离度 $\alpha=0.630$ ，求 50°C 下该反应的标准平衡常数 K°
5. 在两个电解池中分别加入硝酸银和三氯化铋溶液，将其串联，通入 9650C 的电量，求在各阴极上析出金属的质量为多少克？原子量：Ag-108；Bi-209
6. 298K 时，AgCl 饱和溶液的电导率为 $3.41\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。同温下水的电导率为 $1.6\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，试求 AgCl 的溶解度。AgCl 的 $\Lambda_m^\infty=138.26\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
7. 水(H_2O)和氯仿(CHCl_3)在 101.325kPa 下的正常沸点分别为 100°C 和 61.5°C ，摩尔蒸发焓分别为 $\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O})=40.668\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{CHCl}_3)=29.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求两液体具有相同饱和蒸汽压时的温度。
8. 在 1336K 时， $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的分解反应 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g})=2\text{H}_2(\text{g})+\text{S}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\circ=0.0118$ 。假设标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\circ=177.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 且不随温度而改变。求(1)反应在 1473K 时的 K° ；(2)反应在 1473K 时的 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$ 。
9. 某有机化合物 A，在酸的催化下发生水解反应，在 323K ， $\text{pH}=5$ 的溶液中进行时，其半衰期为 69.3min ，在 $\text{pH}=4$ 的溶液中进行时，其半衰期为 6.93min ，且知在两个 pH 值的各自条件下， $t_{1/2}$ 均与 A 的初始浓度无关，设反应的速率方程为： $-\text{d}[\text{A}]/\text{d}t=k[\text{A}]^\alpha[\text{H}^+]^\beta$

试计算：(1) α, β 的值

(2) 在 323K 时，反应速率常数 k

(3) 在 323K 时，在 $\text{pH}=3$ 的水溶液中，A 水解 80%需多少时间？