

## 江苏大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

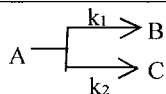
科目代码: 859

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)

- 下列四个偏微商中既是化学势又是偏摩尔量的是----- ( )  
 (A)  $(\partial U / \partial n_B)_{S, p, n_C (C \neq B)}$  (B)  $(\partial H / \partial n_B)_{S, p, n_C (C \neq B)}$   
 (C)  $(\partial A / \partial n_B)_{T, p, n_C (C \neq B)}$  (D)  $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_C (C \neq B)}$
- 有四种含有不同溶质相同浓度  $m=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的水溶液, 分别测其沸点, 沸点升得最高的是----- ( )  
 (A)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (B)  $\text{MgSO}_4$  (C)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (D)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
- 某体系有  $1 \text{ mol}$  NO 分子, 每个分子有两种可能的排列方式, 即 NO 和 ON, 也可将体系视为 NO 和 ON 的混合物, 在  $0 \text{ K}$  下, 该体系的熵值为----- ( )  
 (A)  $R \ln 2$  (B)  $k \ln 2$  (C) 0 (D)  $2k \ln 2$
- 水的三相点附近, 其蒸发焓和熔化焓分别为  $44.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $5.994 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则在三相点附近冰的升华焓( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )约为: ----- ( )  
 (A) 38.83 (B) 50.81 (C) -38.83 (D) -50.81
- $0 \sim 100^\circ \text{C}$  的范围内液态水的蒸气压  $p$  与  $T$  的关系为  $\lg(p / \text{Pa}) = -2265 / T + 11.101$ , 某高原地区的气压只有  $59995 \text{ Pa}$ , 则该地区水的沸点(K)为----- ( )  
 (A) 85.2 (B) 358.2 (C) 631.4 (D) 373
- 增大压力能使平衡向生成物方向移动的反应是----- ( )  
 (A)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  (B)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$   
 (C)  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$  (D)  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 离子独立运动定律适用于----- ( )  
 (A) 强电解质溶液 (B) 弱电解质溶液  
 (C) 无限稀释的电解质溶液 (D) 理想稀溶液
- 平行反应



中,  $k_1=10 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2=20 \text{ min}^{-1}$ 。在反应过程中产物 B 和 C 的浓度比  $[\text{B}]/[\text{C}]$  为----( )

- (A) 1 (B) 2 (C) 0.5 (D) 无法确定其变化

9. 在相图上, 当体系处于下列哪一点时只存在一个相态------( )

- (A) 恒沸点 (B) 熔点 (C) 低共熔点 (D) 临界点

10. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶, 下列电解质中聚沉能力最强的是------( )

- (A) NaCl (B)  $\text{MgSO}_4$  (C)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (D)  $\text{FeCl}_3$

## 二、论证题(共 40 分, 每题 8 分)

1. 卡诺循环有哪几个热力学过程所组成? 试在  $p\sim V$  和  $T\sim S$  图上画出其过程图。

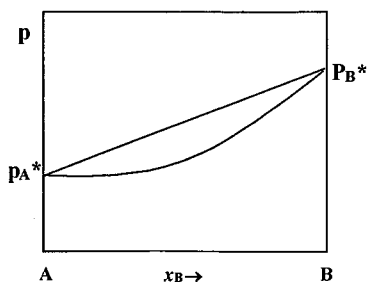
2. 有两种液体, 其质量均为  $m$ , 等压热容均为  $C_p$ , 温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ 。试证明在等压下绝热混合的熵变为:

$$\Delta S = 2mC_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2(T_1 - T_2)^{1/2}}$$

并证明  $T_1 \neq T_2$  时,  $\Delta S > 0$ 。假设  $C_p$  与温度无关。

3. 过饱和溶液是大家熟悉的亚稳定状态, 但如果在此系统中加入晶种, 则有大量晶体析出, 并且高精度量热计指示出该过程有热量放出。试用热力学原理解释以上事实。

4. A 和 B 能形成理想液态混合物( $p_A^* < p_B^*$ ), 因此定温下该系统的总蒸气压  $p$  与液相组成  $x_B$  一定成线性关系(称液相线), 且气相线( $p\sim y_B$ )一定位于液相线之下。试用相平衡原理解释。



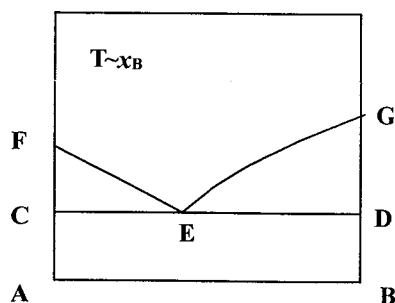
5. 下表为  $25^\circ\text{C}$  时水溶液中, 部分电解质不同浓度的平均离子活度因子  $\gamma_{\pm}$  的数据, 试从表中相关信息得出你认为合理的结论, 并指出影响  $\gamma_{\pm}$  的主要因素。

m/mol·kg <sup>-1</sup>	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0
HCl	0.965	0.928	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809
NaCl	0.966	0.929	0.904	0.823	0.778	0.682	0.658
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.650	0.605
HNO <sub>3</sub>	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720
NaOH			0.899	0.818	0.766	0.693	0.679
CaCl <sub>2</sub>	0.887	0.783	0.724	0.574	0.518	0.448	0.500
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.890	0.780	0.710	0.520	0.430		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130
CdCl <sub>2</sub>	0.819	0.623	0.524	0.304	0.228	0.100	0.066
BaCl <sub>2</sub>	0.880	0.770	0.720	0.560	0.490	0.390	0.390
CuSO <sub>4</sub>	0.740	0.530	0.41	0.210	0.160	0.068	0.047
ZnSO <sub>4</sub>	0.734	0.477	0.387	0.202	0.148	0.063	0.043

### 三、计算题(共 90 分, 每题 10 分)

- 1mol 双原子分子理想气体, 始态的  $p_1=100 \text{ kPa}$ ,  $T_1=300 \text{ K}$ , 经等压可逆过程到终态  $T_2=500 \text{ K}$ , 计算过程的  $Q$ 、 $W$  及体系的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。已知始态熵  $S_1=13.50 \text{ J·K}^{-1}$ 。
- 在高温下, 水蒸汽通过灼热煤层反应生成水煤气:  $\text{C(s)}+\text{H}_2\text{O(g)}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{(g)}+\text{CO(g)}$ , 已知在  $1000\text{K}$  及  $1200\text{K}$  时,  $K^\circ$  分别为  $2.472$  和  $37.58$ 。(1)计算该反应在此温度范围内的  $\Delta_r H_m^\circ$  值; (2)计算  $1100\text{K}$  时该反应的  $K^\circ$ 。
- 设一个蔗糖分子溶解后可与 5 个水分子结合。证明: (1) $0^\circ\text{C}$  时蔗糖水溶液的渗透压公式为  $\pi=-1.262\times 10^8 \ln x_{\text{水}}(\text{Pa})$ ; (2) $\frac{1}{x_{\text{水}}}=1+\frac{m}{55.55-5m}$ 。(x<sub>水</sub>为水的摩尔分数; m 为蔗糖的质量摩尔浓度:  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 水的摩尔体积  $V_m=18\text{cm}^3$ ); (3)利用上述公式计算  $1 \text{ kg}$  水中溶解  $250 \text{ g}$  蔗糖时的渗透压。已知蔗糖( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )的摩尔质量为  $0.342 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 在  $671\sim 768 \text{ K}$  之间,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  气相分解反应 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ ) 为一级反应, 速率常数  $k(\text{s}^{-1})$  和温度 ( $T$ ) 的关系式为:  $\lg(k/\text{s}^{-1}) = -13290/(T/\text{K}) + 14.6$   
(1)求  $E_a$  和  $A$   
(2)在  $700 \text{ K}$  时, 将  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  通入一反应器中 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  的起始压力为  $26664.5 \text{ Pa}$ ), 反应开始后, 反应器中压力增大, 问需多少时间, 反应器中压力变为  $46662.8 \text{ Pa}$ ?
- 燃料电池的电池反应为:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O(l)}$ , 已知  $\varphi^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V}$ 。

- (A) 当  $\text{H}_2, \text{O}_2$  的压力都为  $p^\circ$  时, 计算电动势值。
- (B) 计算 298K 时电池反应的平衡常数。
- (C) 计算每摩尔  $\text{H}_2(\text{g})$  所能作出的最大电功。
- (D) 每小时耗去 10 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ , 计算该电池能输出的最大电流强度。
6. 等压下, 两种硫化汞晶体转换反应为:  $\text{HgS}(\text{s}, \text{红}) \rightleftharpoons \text{HgS}(\text{s}, \text{黑})$ , 转换反应的标准 Gibbs 自由能的变化值与温度的关系为  $\Delta_{\text{trs}} G_m^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = (4100 - 6.09T) \times 4.184$ ,  $T$  的单位为 K。 (1) 问在 373K 时, 哪一种硫化汞晶体较为稳定? (2) 求该反应的转换温度。
7. 电池  $\text{Ag}-\text{AgAc}(\text{s})|\text{Cu}(\text{Ac})_2(0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Cu}(\text{s})$  的  $E_1(298\text{K}) = -0.372 \text{ V}$ ,  $E_2(308\text{K}) = -0.374 \text{ V}$ , 在温度区间内,  $E$  随  $T$  的变化是均匀的。 (1) 写出电池反应; (2) 计算该电池在 298K 时的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 。  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
8. 某反应  $\text{A} \rightarrow \text{产物}$ , 速率常数单位为  $\text{min}^{-1}$ , 初始速率为  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ , 1 小时后变为  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ , 求速率常数  $k$ 、半衰期  $t_{1/2}$  及 A 的初始浓度。
9. 下图为常压下( $p^\circ$ )具有最低共熔点的二元相图( $T \sim x_B$ ), 试在下表中直接标出各区、线、点的相态和自由度  $f$  的值(特别提醒: 请在答题纸上重新画出下表, 并填好答案。答案直接写在试题上无效)。



	区				线			点
	FEG 以上	FEC	GED	ABCD	FE	GE	CED	E
相态								
自由度 $f$								