

## 江苏大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

科目代码: 858

科目名称: 物理化学

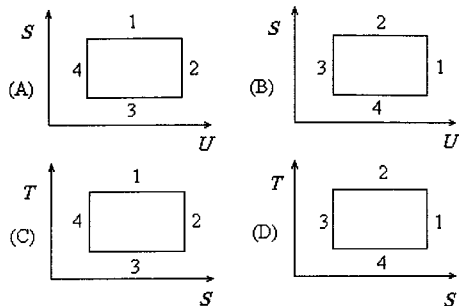
考生注意: 答案必须写在答题纸上, 写在试题及草稿纸上无效! 考生需带科学计算器。

## 一、选择题 (共 20 分, 每题 2 分)

1. 1mol 单原子分子理想气体, 当其经历一循环过程后, 做功  $W=400\text{ J}$ , 则该过程的热量  $Q$  为:.....( )

- (A) 0 (B) 因未指明是可逆过程, 无法确定 (C) -400 J (D) 400 J

2. 理想气体卡诺循环的图为下列四种情况中的哪一种?.....( )



3.  $1 \times 10^{-3}\text{ kg}$  水在  $373\text{ K}$ ,  $101325\text{ Pa}$  的条件下汽化为同温同压的水蒸气, 热力学函数变量为  $\Delta U_1$ ,  $\Delta H_1$  和  $\Delta G_1$ ; 现把  $1 \times 10^{-3}\text{ kg}$  的  $\text{H}_2\text{O}$  (温度、压力同上) 放在恒  $373\text{ K}$  的真空箱中, 控制体积, 体系终态蒸气压也为  $101325\text{ Pa}$ , 这时热力学函数变量为  $\Delta U_2$ ,  $\Delta H_2$  和  $\Delta G_2$ . 问这两组热力学函数的关系为:.....( )

- (A)  $\Delta U_1 > \Delta U_2$ ,  $\Delta H_1 > \Delta H_2$ ,  $\Delta G_1 > \Delta G_2$   
 (B)  $\Delta U_1 < \Delta U_2$ ,  $\Delta H_1 < \Delta H_2$ ,  $\Delta G_1 < \Delta G_2$   
 (C)  $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ ,  $\Delta G_1 = \Delta G_2$   
 (D)  $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ,  $\Delta H_1 > \Delta H_2$ ,  $\Delta G_1 = \Delta G_2$

4. 在  $298\text{ K}$  时, 气相反应  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -16\,778\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则反应的平衡常数  $K_p^\ominus$  为.....( )

- (A) 873 (B)  $5.91 \times 10^6$  (C)  $2.0 \times 10^{12}$  (D) 18.9

5. 2 mol A 物质和 3 mol B 物质在等温等压下混合形成理想液体混合物, 该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为  $1.79 \times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $2.15 \times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则混合物的总体积为: ( )

- (A)  $1.003 \times 10^{-4}\text{ m}^3$  (B)  $9.85 \times 10^{-5}\text{ m}^3$   
 (C)  $9.67 \times 10^{-5}\text{ m}^3$  (D)  $8.95 \times 10^{-5}\text{ m}^3$

6. 某放热反应在  $T=800\text{ K}$ 、压力  $p$  下进行，达平衡后产物的百分含量是 50%，若反应在  $T=200\text{ K}$ 、压力  $p$  下进行，平衡时产物的百分含量将：..... ( )  
 (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不能确定
7. 电池反应中，当各反应物及产物达到平衡时，电池电动势为：..... ( )  
 (A)  $E^\ominus$  (B) 等于零 (C)  $(RT/zF)\ln K_a$  (D) 不一定
8. 在  $0^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  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  $59995\text{ Pa}$ ，则该地区水的沸点为：..... ( )  
 (A)  $85.2\text{ K}$  (B)  $358.2\text{ K}$  (C)  $358.2^\circ\text{C}$  (D)  $373\text{ K}$
9. 重结晶制取纯盐的过程中，析出的  $\text{NaCl}$  固体的化学势与母液中  $\text{NaCl}$  的化学势比较，高低如何？..... ( )  
 (A) 高 (B) 相等 (C) 低 (D) 不可比较
10. 某具有简单级数的反应， $k=0.1\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，起始浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，当反应速率降至起始速率  $1/4$  时，所需的时间为(秒).....( )  
 (A) 0.1 (B) 333 (C) 30 (D) 100

## 二、论证题(共 40 分，每题 8 分)

- 简述化学反应动力学与热力学的联系与区别？
- 试用相律分析，在保持恒温下向  $\text{CaCO}_3$  分解达到的平衡体系中加入  $\text{CO}_2$  后，平衡体系压力是否改变？
- 基元反应  $e\text{E} + f\text{F} = q\text{Q} + p\text{P}$ ，请分别写出 E、F 的消耗速率，并找出其中两速率常数  $k_E$  和  $k_F$  关系。
- 哪些性质属于稀溶液的依数性？举例说明稀溶液依数性的应用(只须以一种性质为例)。
- 试用 T-S 图推导卡诺循环的热机效率  $\eta=(T_1-T_2)/T_1$  ( $T_1$ 、 $T_2$  分别为高、低温热源的温度)。

## 三、计算题(共 90 分，每题 10 分)

- 电池： $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$ 。在  $298\text{ K}$  时的电动势  $E = 0.0455\text{ V}$ ， $(\partial E/\partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4}\text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ ，试写出通过  $1\text{ F}$  电量时该电池的反应，并求出  $\Delta_r H_m$ ， $\Delta_r S_m$  及可逆放电时的热效应  $Q_r$ 。法拉第常数  $F=96500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 已知电池反应： $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ 
  - 写出电池表达式及电极反应。
  - 已知  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15\text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{ V}$ 。  
计算该电池在  $298\text{ K}$  时的标准电动势。
  - 计算反应的标准平衡常数。

3. 298 K 时, 在  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  过量 HCl 溶液存在下, 将醋酸甲酯加水分解, 取  $0.0250 \text{ dm}^3$  反应液并以一定浓度的 NaOH 进行滴定,  $t$  时间后滴定需 NaOH 体积如下:
- |                 |        |        |        |        |          |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|----------|
| $t/\text{min}$  | 0      | 21     | 75     | 119    | $\infty$ |
| $V/\text{dm}^3$ | 0.0244 | 0.0258 | 0.0293 | 0.0317 | 0.0472   |
- 请证明反应为一级反应, 并求醋酸甲酯分解一半的时间。
4. 液体 A 和 B 可形成理想液态混合物。把组成为  $y_A=0.400$  的二元蒸气混合物放入一带有活塞的气缸中进行恒温压缩。已知该温度时  $p_A^*$  和  $p_B^*$  分别为 40530 Pa 和 121590 Pa。
- (1) 计算刚开始出现液相时的蒸气总压;
  - (2) 求 A 和 B 的液态混合物在上述温度和 101325 Pa 下沸腾时液相的组成。
5. 1 mol 理想气体等温下膨胀至体积增加 10 倍, 求体系的熵变。
- (1) 设为可逆过程;
  - (2) 设为向真空膨胀过程。
6. 假定温度为  $100^\circ\text{C}$  (即水的沸点), 并设水蒸气为理想气体。求下列过程中 1mol 水的  $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。
- (1)  $\text{H}_2\text{O}(l, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, p^\ominus)$
  - (2)  $\text{H}_2\text{O}(l, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 0.9p^\ominus)$
7. 棕榈酸氧化反应:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}(s) + 23\text{O}_2(g) \rightarrow 16\text{CO}_2(g) + 16\text{H}_2\text{O}(l)$ 。其  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$  为  $-9958\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算:
- (1)  $\Delta_r U_m^\ominus(298\text{K})$ ;
  - (2) 计算上述条件下, 1mol 棕榈酸氧化时所做的功。
8. 在 101.325kPa 时使水蒸汽通入固态碘( $\text{I}_2$ )和水的混合物, 蒸馏进行的温度为 371.6K, 使馏出的蒸气凝结, 并分析馏出物的组成。已知每 0.10 kg 水中有 0.0819 kg 碘。试计算该温度时固态碘的蒸气压。碘的原子量为 127。
9. 五氯化磷分解反应:  $\text{PCl}_5(g) = \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ 。在 473K 时的  $K^\ominus=0.312$ , 计算:
- (1) 473K, 200kPa 下  $\text{PCl}_5(g)$  的解离度;
  - (2) 摩尔比为 1:5 的  $\text{PCl}_5(g)$  与  $\text{Cl}_2(g)$  的混合物, 在 473K, 101.325kPa 下, 求达到化学平衡时  $\text{PCl}_5(g)$  的解离度。