

# 江苏大学

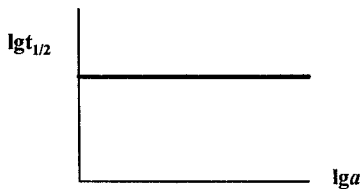
## 2011 年硕士研究生入学考试初试试题 ( A 卷 )

科目代码: 858      科目名称: 物理化学      满分: 150      分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、选择题 (共 20 分, 每题 2 分)

1. 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)  $(\sum Q_i + \sum W_i) = 0$ ,    (B)  $\sum W_i = 0$ ,    (C)  $(\sum Q_i - \sum W_i) > 0$ ,    (D)  $\sum Q_i = 0$
2. 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
3. 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)  $\mu_A + \mu_B > \mu_C$
4. 对一化学反应, 若知其  $\Delta C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m,B} > 0$ , 则.....( )  
(A)  $\Delta H$  随温度的变化没有规律    (B)  $\Delta H$  随温度升高而减少  
(C)  $\Delta H$  不随温度改变而改变    (D)  $\Delta H$  随温度升高而增大
5. 下列各式中哪个是化学势? .....( )  
(A)  $(\partial G / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$     (B)  $(\partial A / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$     (C)  $(\partial H / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$     (D)  $(\partial U / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$
6. A、B 两液体混合物在  $T-x$  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
7. 质量摩尔浓度为  $m$  的  $AlCl_3$  溶液, 其整体活度与浓度的关系为.....( )  
(A)  $a = \gamma_{\pm}(m/m^\ominus)$ ;    (B)  $a = 9\gamma_{\pm}^4(m/m^\ominus)^4$   
(C)  $a = 27\gamma_{\pm}^4(m/m^\ominus)^4$ ;    (D)  $a = 3\gamma_{\pm}^4(m/m^\ominus)^4$
8. 五氧化二氮的分解反应为一级反应,  $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + 1/2O_2$ 。反应的半衰期与初始浓度之间的关系如图所示, 由此可以判断反应的级数为.....( )



(A)0; (B)3; (C)2; (D)1

9. 已知反应  $2NH_3 = N_2 + 3H_2$  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  $1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$  标准平衡常数为.....( )

(A)4 (B)2 (C)1 (D)0.5

10. 已知  $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+|\text{Pt}$  的电极电势  $E_1^\ominus = 1.250\text{V}$ ,  $\text{Ti}^+|\text{Ti}$  的电极电势  $E_2^\ominus = -0.336\text{V}$ , 则电极  $\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}$  的电极电势  $E_3^\ominus$  为.....( )

(A) 0.305 (B) 0.721 (C) 0.914 (D) 1.586

## 二、论证题(共 40 分, 每题 8 分)

1. 某理想气体的  $C_{V,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 25.52 + 8.2 \times 10^{-3}(T/\text{K})$ , 问:

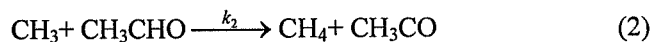
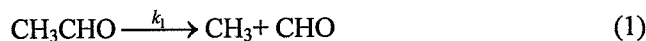
(1)  $C_{p,m}$  和  $T$  的函数关系是什么?

(2) 一定量的此气体在 300 K 下, 由  $p_1 = 1.10325 \times 10^3 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 1 \text{ dm}^3$  膨胀到  $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $V_2 = 10 \text{ dm}^3$  时, 此过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  是多少?

(3) 第(2)中的态变能否用绝热过程来实现?

2. 写出  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  用质量摩尔浓度和离子平均活度系数表示的活度式。

3. 乙醛热分解反应历程如下:



推导出: 以甲烷生成速率表示的速率方程及表观活化能  $E_a$  表达式。

4. 一个处于平衡态的系统需同时满足的几个条件?

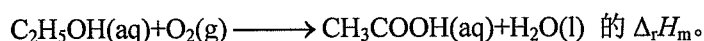
5. 某高原上的大气压力只有 61 kPa, 如果将下列四种物质在该地区加热, 哪种物质将直接升华? 试说明之。

物质	汞	苯	氯苯	氫
三相点温度/K	234.3	278.6	550.2	93.0
三相点压力/Pa	0.00017	4813	57300	68700

## 三、计算题(共 90 分, 每题 10 分)

1. 已知甲醇在  $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  范围内蒸气压与温度的关系为:  $\lg(p/\text{Pa}) = 13.695 - 2001/T$ 。试写出蒸气压与温度关系的微分形式, 并计算在此温度区间甲醇的蒸发热。

2.  $18^\circ\text{C}$  乙醇和乙酸的燃烧热分别为  $-1367.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-871.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它们溶在大量的水中分别放热  $11.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1.464 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算  $18^\circ\text{C}$  时反应:



3. 求在一敞开的贮水器中, 氮气和氧气的质量摩尔浓度各为多少? 已知 298 K 时, 氮气和氧气在水中的亨利常数分别为  $8.68 \times 10^9 \text{ Pa}$  和  $4.40 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。该温度下海平面上空气中氮和氧的摩尔分数分别为 0.782

和 0.209。设水的质量为 1kg。

4. 已知电池  $\text{Pt, H}_2(p)|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{HgO}(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$  在 298 K 时的  $E_1 = 0.9261 \text{ V}$ 。求该电池在 313 K 时的电动势  $E_2$ 。已知  $\text{HgO}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准生成热  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-90.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-285.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

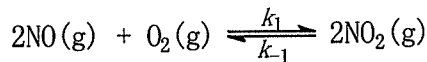
5. 298 K 时, 从手册中查出  $\text{AgBrO}_3$  的溶度积(实际是活度积  $K_a = a_+ \cdot a_-$ )为  $5.77 \times 10^{-5}$  (浓度单位用  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 标准态  $m^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。试根据德拜-休格尔极限公式, 求  $\text{AgBrO}_3$  在下列溶液中的饱和溶液浓度 (已知:  $A = 0.509 (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$ )

(1) 纯水中

(2)  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{KBrO}_3$ 。

6.  $1 \text{ mol O}_2$  克服  $101.325 \text{ kPa}$  的恒定外压作绝热膨胀, 直到达到平衡为止, 初始温度为  $200^\circ\text{C}$ , 初始体积为  $20 \text{ dm}^3$ , 假定氧气为理想气体, 试计算该膨胀过程中氧气的熵变。

7. 已知对峙反应



在不同温度下的  $k$  值为:

$T/\text{K}$	$k_1/(\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{min}^{-1})$	$k_{-1}/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1})$
600	$6.63 \times 10^5$	8.39
645	$6.52 \times 10^5$	40.4

试计算:

(1) 不同温度下反应的平衡常数  $K_c$ 。

(2) 该反应的  $\Delta_r U_m^\ominus$  (设该值与温度无关) 和  $600 \text{ K}$  时的  $\Delta_r H_m^\ominus$  值。

8. 下列电池在  $298 \text{ K}$  时, 当溶液  $\text{pH} = 3.98$  时,  $E_1 = 0.228 \text{ V}$ ; 当溶液为  $\text{pH}_x$  时,  $E_2 = 0.3451 \text{ V}$ , 求  $\text{pH}_x$  为多少?  $\text{Sb} | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{H}^+(\text{pH}) || \text{KCl}(\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$

9.  $25^\circ\text{C}$  时  $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1364 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1263 \text{ V}$ 。试计算把锡投入铅离子溶液中,  $\text{Sn}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  达到平衡时的  $K^\ominus$ 。