

江苏大学 2006 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（20 分，每题 2 分）

1. $Q_V = \Delta U$ 适用的条件是----- ()
(A) 定容过程 (B) 封闭系统的定容过程
(C) 定容定温过程 (D) 封闭系统、不作非体积功的定容过程
2. 固体六氧化铈的蒸气压与温度的关系式为 $\lg P = 10.65 - 2560/T$ ，则其平均升华热为----- ()
(A) $2.128 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B) $49.02 \text{ kJ mol}^{-1}$
(C) $9.242 \text{ kJ mol}^{-1}$ (D) $10.33 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. 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 $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 标准平衡常数为----- ()
(A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1
4. 某反应进行时，反应物浓度的对数与时间成线性关系，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
5. 在 T、P 条件下化学反应 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$ 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) $\mu_A + \mu_B > \mu_C$
6. 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
7. 在抽空密闭容器中加热 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ，有一部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ ，当体系建立平衡时，其组分数 C 和自由度 F 是----- ()
(A) $C=1, F=1$ (B) $C=2, F=2$
(C) $C=3, F=3$ (D) $C=2, F=1$
8. A、B 两液体混合物系统在 p-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

9. 某溶液含 LaCl_3 和 NaCl 均为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则其离子强度为-----($\quad$) $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。
 (A) 0.35 (B) 0.175 (C) 0.0875 (D) 0.0443
10. 基元反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$, k_A 是与 A 的消耗速率相应的速率常数, 则 B 的生成速率为-----($\quad$)
 (A) $\text{dc}_B/\text{dt} = k_A c_A$ (B) $\text{dc}_B/\text{dt} = 2k_A c_A$
 (C) $\text{dc}_B/\text{dt} = 1/2 k_A c_A$ (D) $\text{dc}_B/\text{dt} = k_A c_A^2$

二、填空题 (20 分, 每题 2 分)

- 有一理想热机在高温热源为 500K 和低温热源为 300K 之间进行工作, 则高温热源和低温热源的热温商之和为_____。
- 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_____。
- 杠杆规则适用于_____。
- 某反应的 $\Delta_r G_m^\circ = 0$, 则该反应的标准平衡常数 $K^\circ =$ _____。
- 在 100g 苯中加入 13.76g 联苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$), 所形成溶液的沸点为 82.4°C 。已知纯苯的沸点为 80.1°C 。则苯的沸点升高常数 $K_b(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) =$ _____。苯和联苯的摩尔质量分别为 78 和 $154\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的无限稀释摩尔电导率与 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 离子无限稀释摩尔电导率之间的关系为_____。
- 基元反应 $2\text{A} \xrightarrow{k} \text{B}$, 则其速率公式为: _____。
- 已知 25°C 时 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的 $\gamma_{\pm} = 0.265$, 该溶液中电解质整体活度 $a =$ _____。
- AgI 水溶胶以 KI 为稳定剂时的结构可写成: _____。
- 一级反应的动力学特征为: (1) 速率常数 k 的单位: $(\text{时间})^{-1}$; (2) _____; (3) 反应物浓度的自然对数对时间作图是一条直线。

三、简答或论证题(30 分, 每题 5 分)

- 写出熵判据、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据的数学表达式以及应用的条件。如果有 1mol 水在 373K 和 $p^\ominus$ 条件下向真空蒸发为同温同压下的水蒸气, 试用适当的判据并由计算的结果判断该过程的自发性。
- 请将反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ 设计为一原电池, 并写出正、负极反应。

- 反应(1)的活化能比反应(2)的活化能大 $5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，如两反应的指前因子相等，则在 300K 时，哪个反应的速率快？快多少倍？请用阿累尼乌斯公式给予定量解释。
- 纯铜的凝固点为 1083°C ，而含 Cu_2O 为 $0.2497\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu 在 1063°C 开始凝固。若含 Cu_2S 时亦出现凝固点降低现象，求含 $0.194\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu_2S 的铜开始凝固时的温度。
- 恒温时许多金属的氧化过程满足下列抛物线方程： $y^2 = k_1 t + k_2$ ，其中 k_1, k_2 只是温度的函数。 y 为时刻 t 时的氧化膜厚度，请写出金属氧化的速率方程 $dy/dt = ?$ 它是几级反应？对结果的意义加以说明。
- 在真空的容器中放入固态的 NH_4HS ，于 298K 下分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，平衡时容器内的压力为 66.66kPa 。当放入 NH_4HS 时，容器中已有 39.99kPa 的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，求平衡时容器中的压力。

四、计算题(80 分，每题 10 分)

- 某理想气体 $C_{v,m}=2.5R$ 。今有该气体 1mol 在绝热可逆条件下从温度为 323K 降低到 273K 。已知气体的 $S_m(273\text{K})=200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。
- (1) 已知水在 50p° 下沸点为 265°C ， p° 下沸点为 100°C ，试比较：(a) 在 p° 下，(b) 在 50p° 下，工作于水的沸点的蒸气机的理论效率。假定低温热源温度均为 40°C 。(2) 在题 (1) 中，若两种情况下都要对外做功 1000J ，则必须从高温热源吸热各多少？(3) 欲提高卡诺热机效率，是保持 T_1 不变、升高 T_2 好，还是保持 T_2 不变、降低 T_1 好？并说明理由。
- 氢醌的蒸气压实验数据如下：

	固 $\rightleftharpoons$ 气		液 $\rightleftharpoons$ 气	
T/K	405.5	436.7	465.2	489.7
p/p $^\circ$	0.001316	0.01316	0.05263	0.1316

求：(1) 氢醌的摩尔升华热、摩尔汽化热、摩尔熔化热（设它们均不随温度变化）；
(2) 气、液、固三相共存时的温度和压力；

- 对于反应： $\text{H}_2(\text{g}, \text{p}^\circ) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{aq}, a=1)$
(1) 写出电池表达式
(2) 计算上述反应在 298K 时的 E 、 E° 、 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 K°
(3) 若反应写成 $1/2\text{H}_2(\text{g}, \text{p}^\circ) + 1/2\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{aq}, a=1)$ ，则 E 、 E° 、 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 K° 各为多少？

已知 298 K 时, $\Gamma(\text{aq})$ 的吉布斯生成自由能 $\Delta_f G_m^\circ = -51.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

5. 25°C 时将电导率为 $0.141 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中, 测得其电阻为 525Ω 。在同一电导池中装入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的氨水溶液, 测得电阻为 2030Ω 。已知氨水无限稀释的摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty = 271.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算氨水的解离度 α 及解离常数 K 。
6. Pb(熔点 600K)和 Ag(熔点 1233K)在 578K 时形成 $x(\text{Ag})=0.0364$ 低共熔混合物。(1)绘制 Pb-Ag 二组分体系的 T-x 图; (2)指出各相区存在的相。
7. $p^\ominus$ 、298K 时, 1mol 氢气和 0.5mol 氧气可逆地生成 1mol 液态水, 放热 48.62kJ。求: (1)该反应的熵变; (2)如果此温度下反应的焓变 $\Delta H = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 问氢气和氧气直接反应是否自发? (3)计算要使 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(l)$ 分解所耗的电功最少应为多少?
8. 65°C 时 N_2O_5 气相分解的速率常数为 0.292 min^{-1} , 活化能为 $103.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求(1)80°C 时的速率常数 k 及 $t_{1/2}$; (2) 80°C 时当 N_2O_5 分解掉 99%所需要的时间。