

江苏大学

硕士研究生入学考试样题

A 卷

科目代码: 858

满分: 150 分

科目名称: 物理化学

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(20分, 每题2分)

1. 对于热力学基本方程 $dU=TdS-pdV$, 下面的说法中准确的是 ()
 - A. 可逆过程中 $-pdV$ 等于体积功, TdS 即为过程热
 - B. $-pdV$ 是体积功
 - C. $dU=TdS-pdV$ 是第一定律的表达式
 - D. TdS 是过程热
2. 100°C 及 p^\ominus 下液态水的化学势为 μ_1 , 100°C 及 p^\ominus 下水蒸气的化学势为 μ_2 , 则 ()
 - A. $\mu_1 > \mu_2$
 - B. $\mu_1 = \mu_2$
 - C. $\mu_1 < \mu_2$
 - D. 无确定关系
3. 气-固相反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 已达平衡, 在其它条件不变的情况下, 若把 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的颗粒变得很小, 则平衡 ()
 - A. 向左移动
 - B. 不移动
 - C. 向右移动
 - D. 来回不定地移动
4. 下列过程可以适用方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 的是 ()
 - A. $\text{N}_2(\text{g}, T_1, p_1) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}, T_2, p_2)$;
 - B. $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$
 - C. $\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$
 - D. $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$
5. 两个活化能不同的反应, 如 $E_2 > E_1$, 且都在相同的升温区间内升温, 则 ()
 - A. $d \ln k_2/dT > d \ln k_1/dT$
 - B. $d \ln k_1/dT > d \ln k_2/dT$
 - C. $d \ln k_2/dT = d \ln k_1/dT$
 - D. $dk_2/dT > dk_1/dT$
6. 在 298K 时, 气相反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -16778\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则反应的标准平衡常数 k^\ominus 为 ()
 - A. 2.0×10^{12}
 - B. 873
 - C. 5.91×10^6
 - D. 18.9
7. 碘的三相点处在 115°C 和 12kPa 上, 这意味着液态碘 ()
 - A. 比固态碘密度大
 - B. 在 115°C 以上不能存在
 - C. 不能有低于 12kPa 的蒸汽压
 - D. 在 p^\ominus 压力下不能存在
8. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达平衡时有 ()
 - A. $C=3, P=2, F=3$
 - B. $C=1, P=2, F=1$
 - C. $C=2, P=3, F=2$
 - D. $C=2, P=2, F=2$

9. 欲求 AgCl 的溶度积, 则应设计的电池为 ()
- A. $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{a}_1)||\text{AgNO}_3(\text{a}_2)|\text{Ag}$
 B. $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{HCl}(\text{a})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$
 C. $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{HCl}(\text{a}_1)||\text{HCl}(\text{a}_2)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$
 D. $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{HCl}(\text{a}_1)||\text{AgNO}_3(\text{a}_2)|\text{Ag}$
10. 在定温、定压下, 溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液, 采用不同浓度表示时, 则 ()
- A. 溶液中 A 和 B 的活度不变
 B. 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变
 C. 溶液中 A 和 B 的活度系数不变
 D. 溶液中 A 和 B 的化学势值不变

二、简答题 (40 分, 每题 8 分)

1. 对下列每一种过程来说, ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 中哪一个必定为零: (1) 实际气体经历一个卡诺循环; (2) 氢气在固定容积的绝热量热计中燃烧; (3) 实际气体经历一个焦耳-汤姆逊膨胀; (4) 冰在 0°C 和标准压力下融化。

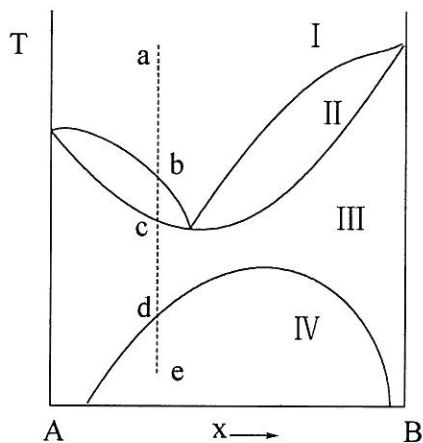
2. 乙苯脱氢制苯乙烯的反应:



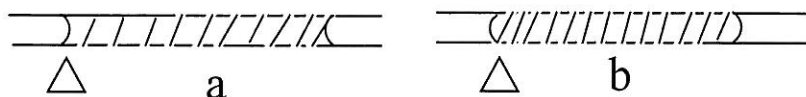
在乙苯脱氢制苯乙烯的生产过程中要向反应系统中通入大量惰性组分水蒸气, 请根据化学平衡原理解释为什么要通入大量的水蒸气?

3. 根据下图所示的二元液系相图填写下表。并绘制系统由 a 点等压降温到 e 的过程的冷却曲线。

区域	I	II	III	IV
存在的相				
自由度				



4. 两毛细管中各装有部分液体，当在左端加热时，下图 a、b 中的液体将分别向哪个方向移动？



5. 试讨论温度对一级反应的半衰期有什么影响。

三、计算题 (90 分, 每题 10 分)

1. 某化学反应在等温、等压下 (298 K, p^\ominus) 进行, 放热 40.000 kJ, 若使该反应通过可逆电池来完成, 则吸热 4.000 kJ。

(1) 计算该化学反应的 $\Delta_r S_m$;

(2) 当该反应自发进行时 (即不做电功时), 求环境的熵变及总熵变;

(3) 计算体系可能做的最大电功为若干?

2. 已知反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ 正逆反应均为一级, 已知:

$$\lg k_1 (\text{s}^{-1}) = -\frac{2000}{T} + 4.0$$

$$\lg K_c^\ominus = \frac{2000}{T} - 4.0$$

反应开始时 $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol/dm}^3$, $c_{B,0} = 0.05 \text{ mol/dm}^3$. 计算逆反应的活化能。

3. 一个带活塞 (摩擦及质量都可忽略) 的绝热气缸中有 1 mol 300K、1MPa 的理想气体, 令其反抗恒定 0.2MPa 的外压膨胀至平衡, 计算此过程的 Q、W、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

(已知: $C_{v,m} = 12.471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

4. 某药物的分解为一级反应, 速率常数与温度的关系为:

$$\ln(k/\text{h}^{-1}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.400$$

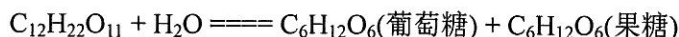
(1) 求 30°C 时的速率常数;

(2) 若此药物分解 30% 即无效, 问在 30°C 时保存, 有效期为多少?

(3) 预使有效期延长至 2 年以上, 保存温度不能超过多少?

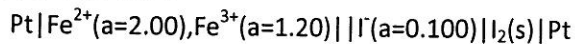
5. 在 85°C、101.325 kPa 时, 甲苯 (A) 及苯 (B) 组成的液态混合物达到沸腾。该液态混合物可视为理想液态混合物。试计算该混合物的液相及气相的组成。已知苯的正常沸点为 80.10°C, 甲苯在 85°C 时的蒸汽压为 46.00 kPa, $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 31.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 蔗糖在稀酸溶液中按下式水解:



当温度与酸的浓度一定时, 反应速率与蔗糖的浓度成正比。今有一溶液, 1 dm^3 中含 0.300 mol 蔗糖及 0.1 mol HCl, 在 48°C, 20 min 内有 32% 的蔗糖水解。(1) 计算反应速率常数; (2) 计算反应开始 ($t=0$) 时及 20 min 时的反应速率; (3) 40 min 后有多少蔗糖水解? (4) 若 60% 蔗糖发生水解, 需多少时间?

7. 设有下列电池:



(1) 写出电极反应和电池反应; (2) 计算 25°C 时的电池电动势 E ; (3) 哪一个电极电势较高?

已知: $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771\text{V}$; $E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-})=0.536\text{V}$

8. 硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应, 其速率常数可用下式表示:

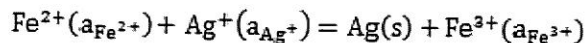
$$\ln k = -\frac{7284.4}{T/\text{K}} + 27.383$$

时间以 min 为单位, 浓度单位用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 表示。

(1) 计算反应的活化能。

(2) 在 283K 时, 若硝基异丙烷与碱的浓度均为 $0.008\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 求反应的半衰期。

9. 设计一个电池, 使其中进行下述反应



(1) 写出电池的表示式。

(2) 计算上述电池反应在 298K, 反应进度为 1mol 时的平衡常数 K^{\ominus} 。

(3) 若将过量研磨细的银粉加到浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 求当反应达到平衡后 Ag^{+} 的浓度为多少 (设活度系数均等于 1) ?

已知: $E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})=0.7991\text{V}$; $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771\text{V}$