

江苏大学

硕士研究生入学考试样题

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: (20 分, 每题 2 分)

1. 系统经历一个不可逆循环后 ()
 - A. 系统吸热大于对外做的功
 - B. 系统的熵增加
 - C. 环境的热力学能减少
 - D. 环境的熵一定增加
2. 在一定温度下, 一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在某种条件下的解离度为 α , 欲使 α 增加则需采用 ()
 - A. 增加压力使体积缩小 1 倍
 - B. 保持体积不变, 通入 N_2 气使压力增加 1 倍
 - C. 保持体积不变, 通入 Cl_2 气使压力增加 1 倍
 - D. 保持压力不变, 通入 N_2 气使体积增加 1 倍
3. 下列结论正确的是 ()
 - A. 若将反应 $2\text{Ag} + \text{Cl}_2(\text{p}^\ominus) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}$ 设计成电池, 其电池表达式为:
 $\text{Ag, AgCl} | \text{Cl}^-(\text{a}) | \text{Cl}_2, \text{Pt}$
 - B. 用对消法测量可逆电池的电动势是为了使电池反应能够向单一方向进行。
 - C. 对于电池表达式 $\text{Ag} | \text{Ag}^+(\text{a}=0.78) || \text{Cl}^-(\text{a}=0.84) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ 的电池反应为
 $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{a}=0.78) + \text{Cl}^-(\text{a}=0.84)$
 - D. 现测得一个干电池的开路电压为 1.58V, 亦即其电动势为 1.58V。
4. 在下列变中, 可使用 Clausius-Claperon 方程的是 ()
 - A. $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$
 - B. $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$
 - C. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
 - D. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
5. 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 MgCl_2 水溶液的离子强度 I 等于 ()
 - A. $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 - B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 - C. $0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 - D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
6. 在下列几种水中, 哪一种水的表面张力最大? ()
 - A. 雨水
 - B. 长江水
 - C. 井水
 - D. 海水
7. 硫酸与水可以形成三种稳定的水合物, 即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。在标准压力下, 与硫酸水溶液和冰能平衡共存的硫酸水合物最大数目为 ()
 - A. 1 种
 - B. 2 种
 - C. 3 种
 - D. 无法判断

- 8、在定温下，当反应物的初始浓度为 $0.04\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，半衰期 $t_{1/2}=360\text{s}$ ，当初始浓度为 $0.24\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，半衰期 $t_{1/2}=60\text{s}$ ，则该反应的级数为 ()
- A. 一级
B. 二级
C. 三级
D. 零级
- 9、在 298K 时，已知 $E^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au})=1.68\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Au}^{3+}/\text{Au})=1.50\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ ，则反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}$ 的标准平衡常数 K_a^\ominus 为 ()
- (A) 2.4×10^{15} (B) 5.0×10^{24}
(C) 4.5×10^{21} (D) 1.1×10^{-20}
- 10、一个简易的测量毛细管内径是否均匀的方法：在洁净的玻璃毛细管内放少量的纯水，将毛细管水平放置，发现水一直向右方移动，说明 ()
- (A) 内径不均匀，向右逐渐变粗 (B) 内径均匀水移动是正常的
(C) 内径不均匀，向右逐渐变细 (D) 不能说明问题

二、简答题 (40 分，每题 8 分)

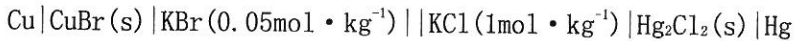
- -3°C 、 101.325kPa 下， 1mol 过冷水凝结成同样条件下的冰，则系统、环境及总熵变的正负号怎样？
- 一个仅允许水透过的半透膜的左边有一浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的蔗糖溶液，半透膜的右边有另一浓度为 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的蔗糖溶液，问必须对哪一个溶液加压才能使系统处于平衡状态？
- 过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入密闭真空容器中，部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，该平衡系统的组分数、相数和自由度各为多少？
- 液体总有自动缩小其表面积以降低系统表面能的趋势，但是将水滴在洁净玻璃上，水会自动铺展开来，水的表面积不是变小而是变大，此时系统的能量是否升高了？
- 光化学反应与热反应的相同之处为下列中何者？为什么？
(1) 两个反应都需要活化能；(2) 两个反应速率随温度变化小；(3) 恒温恒压下两反应都向吉布斯函数减小的方向进行。

三、计算题 (90 分，每题 10 分)

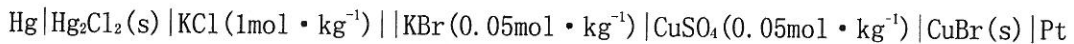
- 今有 0.1mol 液体乙醚和 0.397mol $\text{N}_2(\text{g})$ ，在 308K 、 p^\ominus ，它们占有体积为 10dm^3 。现经一等温过程后，乙醚液体全部气化，气体混合物可视为理想混合气体，其体积仍为 10dm^3 ，求该过程系统的熵变及过程的性质 (已知 p^\ominus 、 308K 乙醚气化热为 $25.104\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，乙醚的正常沸点为 308K)
- 乙烯蒸汽压与温度关系为：
 $\lg(p/p^\ominus) = -834.13\text{K}/T + 1.75\lg(T/\text{K}) - 8.375 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 8.20421$
试求乙烯在正常沸点 169.3K 时的摩尔气化焓和摩尔气化熵。
- 在 80.3K 氧的蒸气压为 3.13kPa ，氮的蒸气压为 144.79kPa ，设空气由 21% 的氧和 79% 的氮组成 (体积分数)，并认为液态空气是理想液态混合物。(1) 在 80.3K 时最少要加多大压力才能使空气全部液化？并求算 (2) 液化开始和 (3) 终止时气相和液相组成。

4. 291K 时, 已知电池 A 和 B 的表达式分别为:

电池 A:

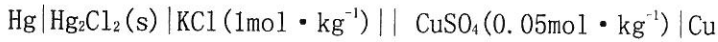


电池 B:



电池 A 的电动势 $E_A=0.1545\text{V}$, 电池 B 的电动势 $E_B=0.1605\text{V}$ 。如果不考虑生成络合物, 并设所有离子的活度系数都为 1, 计算下列电池 C 的电动势是多少?

电池 C:



5. 300K 下 1mol 体积为 V 的 O_2 与 1mol 体积为 V 的 N_2 发生恒温混合, 求系统的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。并说明该混合过程为不可逆过程。设气体服从理想气体行为。

6. 340°C 时在一个抽成真空的容器中放入 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 固体, 分解达平衡时系统的压力为 104.7kPa。在同样的情况下, 若放入 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$, 则平衡压力为 18.8kPa。试求两固体共同置于容器中分解达平衡时的压力。假设 HI 不分解, 且这两个盐类不形成固态溶液。

7. 已知反应 $\text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ 在一定范围内, 其速率常数与温度的关系为:

$$\lg\left(\frac{k_B}{\text{min}^{-1}}\right) = \frac{-4000}{T/\text{K}} + 7.0000$$

(1) 求反应的活化能和指前因子;

(2) 要使 B 在 30s 反应掉 50%, 问如何控制反应温度?

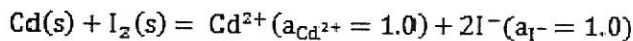
8. 某一级反应在 27°C 时, 反应物浓度降为初始时的 1/2 时, 所用时间为 500min, 而在 37°C 时, 同样降为原来浓度的 1/2 时, 所用时间仅为 100min。

试求: (1) 该反应 27°C 和 37°C 时的速率常数。

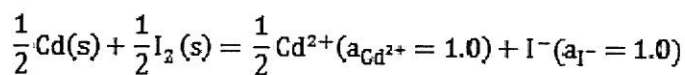
(2) 该反应的活化能;

(3) 37°C 时反应物浓度降为初始浓度的 1/4 所经历的时间。

9. 试为下述反应设计一个电池



求电池在 298K 时的 E^\ominus , 反应 $\Delta_r G^\ominus_m$ 和平衡常数 K^\ominus_a , 如将反应写成:



再计算 E^\ominus , 反应 $\Delta_r G^\ominus_m$ 和平衡常数 K^\ominus_a , 由此了解反应方程式的写法对这些数值的影响。

已知: $E^\ominus(\text{I}^-/\text{I}_2)=0.5355\text{V}$; $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.4029\text{V}$