

南京工业大学 2006 年硕士研究生入学考试试卷

考试科目: 物理化学

适用学科、专业: 全部需考物理化学的专业

(注意: 所有答题内容均须写在答题纸上, 在试卷上答题一律无效)

一、是非题 (每题 1 分, 共 10 分)

下列各题的叙述是否正确? 在答题纸上注明题号, 正确的画“√”, 错误的画“×”

1. 在定温定压下, CO_2 由饱和液体转变为饱和蒸气 (设为理想气体), 因温度不变, CO_2 的热力学能和焓也不变。 (√)
2. 稳定态单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(800\text{K})=0$ 。 (√)
3. $dU=nC_{V,m}dT$ 公式对一定量的理想气体的任何 pVT 过程都适用。 (√)
4. 理想气体反应, 定温定容条件下添加惰性组分时, 平衡将向体积减小的方向移动。 (X)
5. 临界温度是气体加压液化所允许的最高温度。 (√)
6. 一定温度下的乙醇水溶液, 可应用克—克方程式计算其饱和蒸气压。 (X)
7. 某一反应在定温、定压且无非体积功的条件下, 当该反应的标准平衡常数 K^\ominus 大于分压商 J^\ominus 时, 则该反应能正向进行。 (√)
8. 若反应 $A \rightarrow Y$, 对 A 为零级, 则 A 的半衰期 $t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k_A}$ 。 (√) $k^\ominus = \frac{[C][D]}{[A][B]}$
9. 催化剂只能改变反应速率, 而不能改变化学反应的标准平衡常数。 (X)
10. 溶液表面张力总是随溶液浓度的增大而减小。 (X)

二、选择题 (每题 1.5 分, 共 30 分)

在答题纸上注明题号, 填入正确答案的编号:

1. 理想气体定温自由膨胀过程为 (D)
(A) $Q>0$ (B) $\Delta U<0$ (C) $W<0$ (D) $\Delta H=0$
2. 已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔焓为 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$, 下列说法中 (不) 正确的是 (A)
(A) $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓
(B) $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 是 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓
(C) $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 是负值。
(D) $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 与反应的 $\Delta_r U_m^\ominus(T)$ 在量值上不等
3. $pV^\gamma = \text{常数}$ ($\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$) 的适用条件是 (C)
(A) 绝热过程 (B) 理想气体绝热过程
(C) 理想气体绝热可逆过程 (D) 绝热可逆过程
4. 理想气体从同一始态出发, 经可逆和不可逆两种绝热过程 (C)
(A) 可以到达同一终态 (B) 不可能到达同一终态
(C) 可以到达同一终态, 但给环境留下不同影响 (D) 熵变皆为零
5. 戊烷的标准摩尔燃烧焓为 $-3520\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-395\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则戊烷的标准摩尔生成焓为 (D)
(A) $2839\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $-2839\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $171\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $-171\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
6. 100°C , 101325Pa 的液态 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的化学势 μ^l , 100°C , 101325Pa 的气态 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势

μ^g ，二者的关系为 (C)

- (A) $\mu^l > \mu^g$ (B) $\mu^l < \mu^g$ (C) $\mu^l = \mu^g$ (D) 二者没有关系

7. $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{S(g)}$ 达平衡时有: (B)

- (A) $C=2, P=2, F=2$ (B) $C=1, P=2, F=1$
(C) $C=1, P=3, F=2$ (D) $C=1, P=2, F=3$

8. 硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O(s)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O(s)}$ 三种水合物, 问在 101325Pa

的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种? (BC) $F=C-P+1$
(A) 3种; (B) 2种; (C) 1种; (D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存.

9. 理想液态混合物的混合性质是 (A)

- (A) $\Delta_{\text{mix}}V=0, \Delta_{\text{mix}}H=0, \Delta_{\text{mix}}S>0, \Delta_{\text{mix}}G<0$ (B) $\Delta_{\text{mix}}V<0, \Delta_{\text{mix}}H<0, \Delta_{\text{mix}}S<0, \Delta_{\text{mix}}G=0$
(C) $\Delta_{\text{mix}}V>0, \Delta_{\text{mix}}H>0, \Delta_{\text{mix}}S=0, \Delta_{\text{mix}}G=0$ (D) $\Delta_{\text{mix}}V>0, \Delta_{\text{mix}}H>0, \Delta_{\text{mix}}S<0, \Delta_{\text{mix}}G>0$

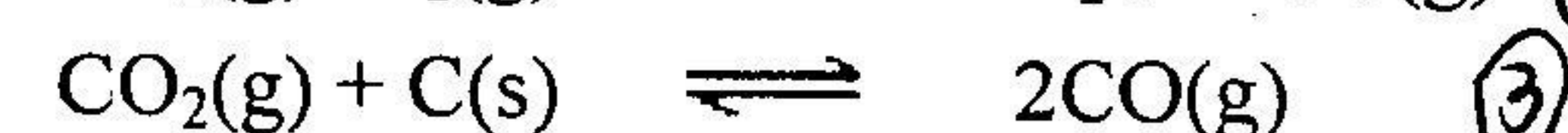
10. 稀溶液的凝固点 T_f 与纯溶剂 T_f^* 的凝固点比较, $T_f < T_f^*$ 的条件是 (C)

- (A) 溶质必须是挥发性的 (B) 析出的固相一定是固溶体
(C) 析出的固相是纯溶剂 (D) 析出的固相是纯溶质

11. 25°C 时, $\text{CH}_4(\text{g})$ 在 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 中的亨利系数分别为 $4.18 \times 10^9\text{Pa}$ 和 $57 \times 10^6\text{Pa}$, 则在相同的平衡气相分压 $p(\text{CH}_4)$ 下, CH_4 在水中与在苯中的平衡组成 (B)

- (A) $x(\text{CH}_4, \text{水}) > x(\text{CH}_4, \text{苯})$; (B) $x(\text{CH}_4, \text{水}) < x(\text{CH}_4, \text{苯})$; (C) $x(\text{CH}_4, \text{水}) = x(\text{CH}_4, \text{苯})$

12. 某系统存在任意量 C(s) 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 CO(g) 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该系统的独立组分数 C 为: (A)

- (A) 3 (B) 2 (C) 1 (D) 4

13. 若下列电解质溶液溶质 B 的质量摩尔浓度都为 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则离子平均活度因子最小的是: (A)

- (A) ZnSO_4 (B) CaCl_2 (C) KCl (D) Na_2SO_4

14. $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液的离子强度为 (单位: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$): (A)

- (A) 6.0×10^{-3} (B) 5.0×10^{-3} (C) 4.5×10^{-3} (D) 3.0×10^{-3}

15. 电解质溶液的电导率随浓度变化的规律为 (D)

- (A) 随浓度增大而单调地增大 (B) 随浓度增大而单调地减小
(C) 随浓度增大而先增大后减小 (D) 随浓度增大而先减小后增大

16. 已知电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准摩尔反应吉布斯函数为 $\Delta_r G_m^\ominus (1)$, 标准电动势为 $E^\ominus (1)$, 而反应 $2\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的标准摩尔反应吉布斯函数为 $\Delta_r G_m^\ominus (2)$, 标准电动势为 $E^\ominus (2)$, 下列关系正确的是 (C)

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus (1) = \Delta_r G_m^\ominus (2)$, $E^\ominus (1) = 1/2 E^\ominus (2)$;
(B) $\Delta_r G_m^\ominus (1) = -\Delta_r G_m^\ominus (2)$, $E^\ominus (1) = -E^\ominus (2)$;
(C) $\Delta_r G_m^\ominus (1) = -1/2 \Delta_r G_m^\ominus (2)$, $E^\ominus (1) = -E^\ominus (2)$;
(D) $\Delta_r G_m^\ominus (1) = -1/2 \Delta_r G_m^\ominus (2)$, $E^\ominus (1) = -1/2 E^\ominus (2)$;

17. PCl_5 的分解反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 473K 达到平衡时 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 有 48.5% 分解, 在 573K 达到平衡时, 有 97% 分解, 则此反应是 (A)

- (A) 吸热反应; (B) 放热反应;
(C) 反应的标准摩尔焓变为零的反应; (D) 在这两个温度下标准平衡常数相等的反应

18. 温度与表面张力的关系是: (A)

- (A) 温度升高表面张力降低 (B) 温度升高表面张力增加
(C) 温度对表面张力没有影响 (D) 不能确定

19. 对基元反应 $A+2B \rightarrow C$, 若将其反应速率方程写为下列形式,

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B^2; -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A c_B^2; \frac{dc_C}{dt} = k_C c_A c_B^2$$

则 k_A 、 k_B 、 k_C 间的关系应为: (C)

- (A) $k_A = k_B = k_C$ (B) $k_A = 2k_B = k_C$ (C) $k_A = 1/2 k_B = k_C$ (D) $1/2 k_A = k_B = 1/2 k_C$

20. 某反应, $2A \rightarrow Y$, 其速率系数 $k_A = 6.93 \text{ min}^{-1}$, 则该反应物 A 的浓度从 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间是 (B) $\Rightarrow t = 1/k_A$

- (A) 1.44 min (B) 0.100 min (C) 0.72 min (D) 1.00 min

三、填空题 (每空 2 分, 共 20 分)

在答题纸上注明题号, 填入正确答案

1. 反应活化能 $E_a = 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应温度从 300K 升高到 310K 时, 速率系数 k 增加 1 倍。

2. 某反应 $nA \rightarrow P$, 的速率系数 $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 初始浓度 $C_{A0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 则反应的半衰期为 1.08 min。 $\frac{1-n}{n} \ln \frac{C_A - C_{A0}}{C_A} = kt$

3. 由克拉佩龙方程导出克-克方程的积分式时所作的三个近似处理分别是 (i) 液体摩尔体积远小于气体摩尔体积; (ii) 液体摩尔体积随温度变化可忽略; (iii) 液体摩尔体积随压力变化可忽略。

4. 气体被固体吸附的过程其 ΔS < 0, ΔG < 0, ΔH < 0。(选填 >、=、<)

5. 若已知某电池反应电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$ 则该电池可逆放电时的反应热 $Q_r > \Delta_r S_m$ 。

(选择填入 >0, <0, 或 =0)

四、计算题 (共 90 分)

1. 乙醇气相脱水可以制备乙烯, 其反应为:



各物质的热力学数据(298K)如下:

物质	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-253.31	52.28	-241.84
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	282.00	219.45	188.74

- (a) 计算 298K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus ;
(b) 为了提高转化率, 希望平衡常数 K^\ominus 达到 650 以上(假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度变化), 反应温度 T 应该如何控制? (11 分)

2. 气相反应 $A(\text{g}) + B(\text{g}) \rightleftharpoons Y(\text{g})$ 在 500°C, 100 kPa 进行时, Q , W , $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r U_m^\ominus$ 各为多少, 并写出计算过程。

已知数据:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
A(g)	-235	19.1
B(g)	52	4.2
Y(g)	-241	30.0

($C_{p,m}$ 的适用范围为 25 ~ 800°C)。(12 分)

3. 含质量分数为 $w(\text{甲醇}) = 0.40$ 的甲醇的水溶液, 已知其中甲醇的偏摩尔体积 $V(\text{甲})$ 为 $39.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的偏摩尔体积 $V(\text{水})$ 为 $17.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求溶液的体积质量(密度)(甲醇与

水的摩尔质量分别为 $32.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与 $18.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。(11 分)

4. 已知 101.325kPa 下, 纯苯 (A) 的正常沸点和蒸发焓分别为 353.3K 和 $30762 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 纯甲苯 (B) 的正常沸点和蒸发焓分别为 383.7 K 和 $31999 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。苯和甲苯形成理想液态混合物, 若有该种液态混合物在 101.325kPa, 373.1K 沸腾, 计算混合物的液相组成。(13 分)

5. 25°C 半径为 $1 \mu\text{m}$ 的水滴与蒸气达到平衡, 试求水滴的内外压力差及水滴的饱和蒸气压。已知 25°C 时水的表面张力为 $71.97 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 体积质量(密度)为 $0.9971 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 蒸气压为 3.168 kPa, 摩尔质量为 $18.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

6. 电池: $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-(a=1)|\text{Cl}_2(\text{g}, p^\ominus), \text{Pt}$ 的标准电动势 $E^\ominus = 1.1359 \text{ V}$; 电极: $\text{Ag}^+|\text{Ag}(\text{s})$ 的标准电极电势 $E^\ominus = 0.7994 \text{ V}$; $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{g})|\text{Cl}^-$ 的标准电动势 $E^\ominus = 1.3580 \text{ V}$ 求: $\text{AgCl}(\text{s})$ 的溶度积 K_{SP} 。(13 分)

7. 反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$ 的反应机理如下:



设第一个反应达到平衡, 平衡常数为 K ; 第二、第三个反应的速率常数分别为 k_1 和 k_2 。设 H 处于稳定态, 试建立 CH_4 生成速率的动力学方程式。(15 分)