

考试科目: 物理化学

适用专业: 物理化学专业

研究方向: 物理化学专业各研究方向

一. (12分) 选择题

1. 在300K反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ 的 $\Delta_p - \Delta_r$ 约为 _____ $kJ \cdot mol^{-1}$
 (A) 3.74 (B) 1.25 (C) -3.74 (D) -1.25

2. 某温度下反应 $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$, $\Delta_r H_m = -90.63 kJ \cdot mol^{-1}$, 为了提高 $CH_3OH(g)$ 的产率应采取的措施是 _____
 (A) 升高温度, 降低压力 (B) 降低温度, 升高压力
 (C) 升高温度, 升高压力 (D) 降低温度, 降低压力

3. K_2SO_4 溶液的平均离子活度系数与其离子活度系数的关系为 _____
 (A) $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$ (B) $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{3}}$ (C) $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{4}}$ (D) $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{5}}$

4. 平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$ 两反应级数相同, 指前因子近似相等, 且 $E_1 = 100 kJ \cdot mol^{-1}$, $E_2 = 80 kJ \cdot mol^{-1}$, 1000K 时当反应完成后产物浓度之比 $[B]/[C]$ 约为 _____
 (A) 100 (B) 10 (C) 1.0 (D) 0.90

5. 基元气相反应 $B(g) + 2D(g) \rightarrow P(g)$, 其指前因子 A 表达式为 _____
 (A) $A = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{P^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{4750}{R}\right)$ (B) $A = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{P^\ddagger}\right)^2 e^3 \exp\left(\frac{4750}{R}\right)$
 (C) $A = \frac{k_B T}{h} (c^\ddagger)^2 e^3 \exp\left(\frac{4750}{R}\right)$ (D) $A = \frac{k_B T}{h} (c^\ddagger)^2 e^3 \exp\left(\frac{4750}{R}\right)$

6. 两液体 A 和 B 表面张力 $\gamma_A = 2\gamma_B$, 密度 $\rho_A = 1.2\rho_B$, 两液体完全润湿管壁, 若将一毛细管插入 A 中液面上升 1.5cm, 插入 B 中液面上升 _____
 (A) 0.90 cm (B) 1.5 cm (C) 2.5 cm (D) 3.2 cm

二. (14分) 填空题

1. 工作在 25°C 和 100°C 之间的一可逆热机其效率 η 约为 _____
 2. 分子配分函数为 q 由 N 个同种分子构成的理想气体, 体系总

的表达式为 _____。

3. FeO(s) 分解反应为 $\text{FeO(s)} = \text{Fe(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 分解压力 p 与温度 T 的关系为

$$\lg p/\text{Pa} = -\frac{26730}{T/\text{K}} + 17.96$$

在 2000 K 分解反应的 $\Delta_r H_m^\ominus =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus =$ _____ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 已知 $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.4402\text{V}$, $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\ominus = -0.4029\text{V}$, 将金属铁粉和铜粉放入含 Fe^{2+} ($0.100\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和 Cd^{2+} ($0.0001\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的溶液中, 铁粉和铜粉是否会溶解 _____。

5. 实验室通常用物理法测定蔗糖水解反应的速率常数 k , 是根據体系 _____ 变化进行测定的。实验中使用的主要仪器为 _____。

6. 已知 $\text{O}_2(\text{g})$ 的离解能为 $491.53\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氧原子在纯净的锡表面上的吸附热为 $543.92\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{O}_2(\text{g})$ 在锡表面解离吸附热为 _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7. 用 $0.6\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 KI 溶液和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液等体积混合制备 AgI 溶胶, 此溶胶带 _____ 电荷, 若分别用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 KNO_3 、 MgSO_4 、 MgCl_2 使其聚沉, 其聚沉能力从大到小的次序是 _____。

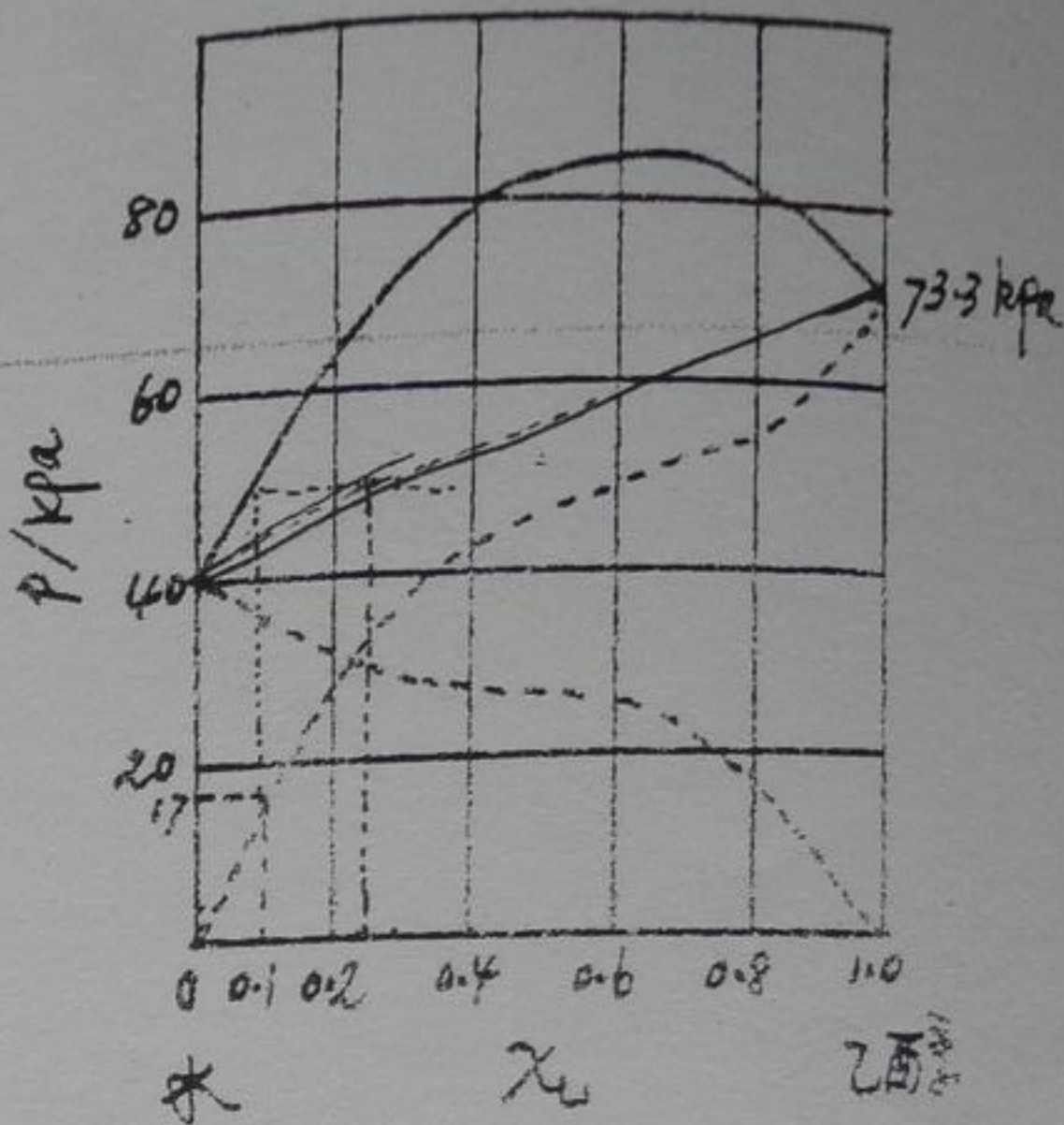
三. (14分) 将 298.15 K 、 101.325 kPa 的 5 mol 水蒸气变为 298.15 K 、 101.325 kPa 的液体水求过程的热量。判断过程能否自动进行。已知 $C_p(\text{H}_2\text{O,l}) = 4184\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O,g}) = 30.36 + 9.61 \times 10^{-3} T\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 100°C 、 101.325 kPa 下水的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 44.01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

四. (14分) 已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86\text{ K}$, 试用统计热力学方法求 298.15 K 、 101.325 kPa 下 1 mol N_2 气体的 q_r 、 U_m^r 、 $C_{v,m}^r$ 、 S_m^r 及 A_m^r 。(r 表示转动)

五. (16分) 水-乙醇二组分体系在 348 K 时蒸气压和组成的关系如下图所示。

1. 粗略画出此二组分体系蒸气压与气相组成的关系曲线, 注明各区域能稳定存在的相态。

2. 在 348K 以纯乙醇为标准态, 求乙醇活度 $a_2 = 0.60$ 的溶液的组成, 将此溶液精馏能否分离出纯乙醇?

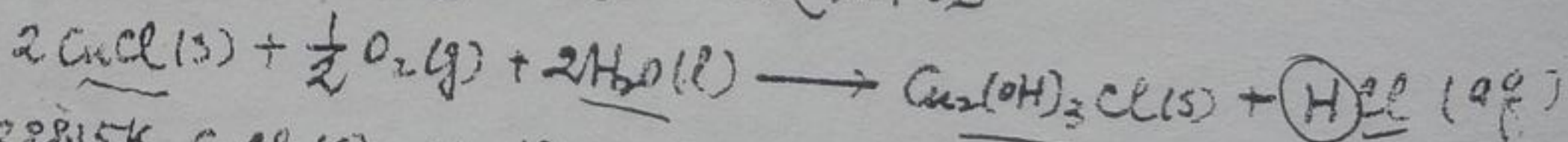


3. 在 348K 以 $X_2 = 1$ 时仍服从拉乌尔定律的理想态为标准态, 求 $a_2 = 0.40$ 的溶液的组成, 将此溶液精馏能否分离出纯乙醇来?

六 (14分) 298.15K 电池 $\text{Ag}(s) | \text{AgI}(s) | \text{HI}(a=1) | \text{H}_2(g, p^\ominus) | \text{Pt}$ 的电动势 $E = 0.1519$ V, 已知 $\text{AgI}(s)$, Ag^+ , I^- 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 分别为 $-62.38, 105.80, -55.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. 写出电极反应和电池反应式.
2. 若电池中有 1 F 电量通过时求 $\Delta_r G_m, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m$ 及 Q .
3. 若将此电池短路以上物理量又为多少?

七 (16分) 出土文物青铜编钟表面布满铜锈, 模拟实验指出生锈过程首先是铜在空气和含 Cl^- 离子的水溶液作用下生成 CuCl , 后经过下面可能的复相反应生成铜锈



① 已知 298.15K $\text{CuCl}(s)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}(s)$ 及 $\text{Cl}^-(aq)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 函数分别为: $-120.0, -237.2, -1338.0, -131.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 通过计算说明在 298.15K 当 HCl 的浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时以上反应可以自动进行.

② 测得以上反应在两温度下的速率常数如下, 求反应的活化能.

T/K	298.15	313.15
$k / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

③ 假定只有 $\text{O}_2(g)$ 在 $\text{CuCl}(s)$ 表面上发生单分子层吸附, 写出反应的速率方程式, 指出在什么条件下反应可表现为零级?