

湖北工业大学

二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

试卷代号 912 试卷名称 物理化学 (A)

①试题内容不得超过画线范围，试题必须打印，图表清晰，标注准确。

②考生请注意：答题一律做在答题纸上，做在试卷上一律无效。

1、（本题 20 分）电池： $\text{Pt} \mid \text{H}_2(100\text{kPa}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{Hg}(1) \mid \text{Pt}$
在 25°C 时的电动势为 0.6960 V 。已知 $E^\theta(\text{SO}_4^{2-} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}) = 0.615 \text{ V}$ ，试

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 计算 25°C 时，该电池反应的平衡常数 K^θ 和 $\Delta_r G_m$ ；

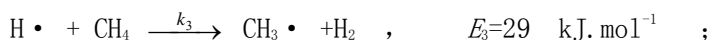
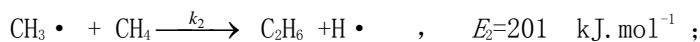
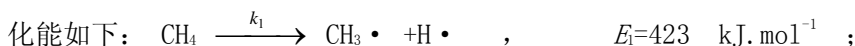
(3) 计算 25°C 时， $m = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液的离子平均活度因子 γ_{\pm} 。

2、（本题 20 分）把 1 mol He 在 127°C 和 0.5 MPa 下恒温压缩至 1 MPa ，试求其 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔA 。He 可作为理想气体。(1) 设为可逆过程；(2) 设压缩时外压自始至终为 1 MPa 。

3、（本题 15 分）放射线同位素的蜕变速率符合一级反应的规律（蜕变速率与放射线同位素的数量成正比）。 ^{210}Po 经 α 蜕变生成稳定的 ^{206}Pb ： $^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb} + ^4\text{He}$

实验测得 14 天后放射线降低了 6.85%，试求 ^{210}Po 的蜕变速率系数和半衰期，并计算它蜕变掉 90% 时所需的时间。

4、（本题 10 分） CH_4 气相热分解反应 $2\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 的反应机理及各元反应的活化能如下：



已知该总反应的动力学方程式为：
$$\frac{dc(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1}} \right)^{1/2} [c(\text{CH}_4)]^{3/2}$$

试求总反应的表现活化能。

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

- 5、（本题 10 分）某些冶金厂和化工厂排出的废气中含有毒性气体 SO_2 ， SO_2 在一定条件下可氧化为 SO_3 ，并进一步与水蒸气结合生成酸雾或酸雨，造成对农田、森林、建筑物及人体的危害。已知 $SO_2(g)$ 和 $SO_3(g)$ 在 298 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-300.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-370.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；298 K 时，空气中 $O_2(g)$ ， $SO_2(g)$ 和 $SO_3(g)$ 的浓度分别为 $8.00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ， $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $2.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，问反应 $SO_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ 能否发生？（ $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ ）
- 6、（本题 10 分）水蒸气迅速冷却至 25℃ 时，发生过饱和。已知 25℃ 水的表面张力为 $71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，当过饱和水蒸气为平面水的饱和蒸气压的 4 倍时，请计算开始形成水滴的半径。已知 25℃ 时水的体积质量(密度)为 $997.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ， H_2O 的摩尔质量为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 7、（本题 14 分）Bi 和 Te 生成同成分熔化(稳定)化合物 Bi_2Te_3 ，该化合物在 600℃ 熔化。纯 Bi 和纯 Te 的熔点分别为 300 °C 和 450 °C，固体 Bi_2Te_3 在全部温度范围内与固体 Bi、Te 不互溶，与 Bi 和 Te 的低共熔点分别为 270℃ 和 410℃。粗略画出 Bi-Te 相图并标出所有相区存在的相态及成分。

8、单项选择题与填空题（每小题 3 分，共 51 分）

- (1)、当理想气体反抗一定的压力作绝热膨胀时，则：()。
- A 焓总是不变； B 热力学能总是增加；
C 焓总是增加； D 热力学能总是减少。
- (2)、一封闭绝热钢罐内发生爆炸反应，自反应开始至爆炸前瞬间钢罐内物质热力学能变化 ΔU ：()。
- A < 0 ； B > 0 ； C $= 0$ ； D 不能确定。
- (3)、已知 298K 时，
- $$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}, E_1^\ominus = 0.771 \text{ V};$$
- $$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe, E_2^\ominus = -0.440 \text{ V}.$$
- 则 298K 时， $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$ 的 E_3^\ominus 是：()。
- A -0.0363 V ； B -0.331 V ；
C 0.550 V ； D 0.0363 V 。

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

(4)、电解质溶液的离子强度与其浓度的关系为：()。

- A 浓度增大，离子强度增强；
- B 浓度增大，离子强度变弱；
- C 浓度不影响离子强度；
- D 随浓度变化，离子强度变化无规律。

(5)、已知 100℃时，液体 A 和液体 B 的蒸气压分别为 133.32 kPa 和 666.61 kPa，设组分 A 和 B 构成理想液态混合物，则当液态混合物中 x_A 为 0.500 时，平衡气相中组分 A 的摩尔分数为：()。

- A 0.5000 ; B 0.1667 ; C 0.3333。

(6)、由拉普拉斯公式 $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ 可知，当 $\Delta p = 0$ 时，则 $\sigma = 0$ 。是不是？()

(7)、在相同温度及浓度下，同一高聚物在良性溶剂中与在不良性溶剂中其散射光强度是：()

- A 在良性溶剂中的散射光强度大于在不良性溶剂中的散射光强度；
- B 在良性溶剂中的散射光强度小于在不良性溶剂中的散射光强度；
- C 二者散射光强度相等。

(8)、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ， $\text{BaCO}_3(\text{s})$ ， $\text{CaO}(\text{s})$ ， $\text{BaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成一个多相平衡系统，这个系统的组分数(独立)为_____；自由度数为_____。

(9)、热力学第二定律的克劳修斯说法是：热从低温物体传给高温物体是不可能的。是不是？()

(10)、某气相反应，除温度以外其他条件相同时， T_1 下的平衡反应进度比 T_2 ($T_2=2T_1$) 下的大一倍；除压力以外其他条件相同时，总压力 p_1 下的平衡反应进度比 p_2 ($p_2 > p_1$) 下的小。该反应的特征是 ()。

- A 吸热反应，体积增大；
- B 放热反应；体积减小；
- C 放热反应，体积增大；
- D 吸热反应，体积减小；
- E 平衡常数与温度成反比，体积减小。

(11)、纯物质两相达平衡时，两相的吉布斯函数值一定相等。是不是？ ()

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

(12)、理想气体在恒定的外压力下绝热膨胀到终态。因为是恒压，所以 $\Delta H = Q$ ；又因为是绝热， $Q = 0$ ，故 $\Delta H = 0$ 。对不对？（ ）

(13)、溶胶的动力性质包括：_____、_____、_____。

(14)、一储水铁箱上被腐蚀了一个洞，今用一金属片焊接在洞外以堵漏，为了延长铁箱的使用寿命，选用哪种金属为好？（ ）

A 铜片； B 铁片； C 镀锡铁片； D 锌片。

(15)、反应级数不可能为负值。是不是？（ ）

(16)、盐桥的作用是导通电流和减小液体接界电势。是不是？（ ）

(17)、在一个连串反应 $A \rightarrow Y \rightarrow Z$ 中，如果我们需要的是中间产物 Y，那么为了得到产品的最高产率，我们应当：（ ）。

A 控制适当的反应时间；

B 控制适当的反应温度；

C 增加反应物 A 的浓度。

湖北工业大学

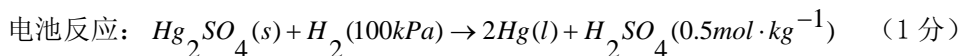
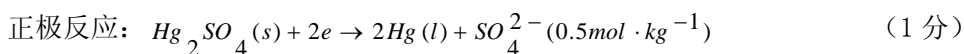
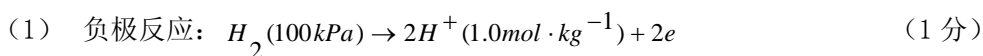
二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

试卷代号_____ 试卷名称_____ 物理化学—A 参考答案_____

①试题内容不得超过画线范围，试题必须打印，图表清晰，标注准确。

②考生请注意：答题一律做在答题纸上，做在试卷上一律无效。

1、(20 分)



$$\begin{aligned} E^\theta &= E^\theta(SO_4^{2-}/Hg_2SO_4/Hg) - E^\theta(H_2/H^+) \\ (2) \quad &= E^\theta(SO_4^{2-}/Hg_2SO_4/Hg) \\ &= 0.615V \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \ln K^\theta &= \frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{zFE^\theta}{RT} \quad \therefore K^\theta = 6.41 \times 10^{20} \\ &= 47.91 \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= -zFE^\theta \\ &= -2 \times 96500C \cdot mol^{-1} \times 0.6960V \\ &= -134.3kJ \cdot mol^{-1} \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

(3) 根据 Nernst 方程, 有

$$E = E^\theta - \frac{0.05916}{2} \lg a(H_2SO_4) \quad (4 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \lg a(H_2SO_4) &= \frac{2(E^\theta - E)}{0.05916V} \\ &= -2.74 \end{aligned} \quad a(H_2SO_4) = 1.82 \times 10^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

$$a_{\pm} = a(H_2SO_4)^{\frac{1}{3}} = 0.122 \text{ mol} \cdot kg^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}/m^\theta} = \frac{a_{\pm}}{\sqrt[3]{4m/m^\theta}} = 0.154 \quad (1 \text{ 分})$$

2、(20 分)

解: (1) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left[-1 \times 8.3145 \times (127 + 273.15) \times \ln \frac{0.5}{1} \right] \text{J}$$

$$= 2306 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -2306 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(1 \times 8.3145 \times \ln \frac{0.5}{1} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = W_R = 2306 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta A = 2306 \text{ J}$$

(2) ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 同 (1)

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = -nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$= \left[-1 \times 8.3145 \times (127 + 273.15) \times \left(1 - \frac{1}{0.5} \right) \right] \text{J} = 3327 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -3327 \text{ J}$$

3、(15 分)

$$\text{解: } k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{n_{A0}}{n_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A} = \frac{1}{14 \text{ d}} \ln \frac{1}{1 - 0.0685} = 5.07 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} = \frac{\ln 2}{5.07 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}} = 137 \text{ d}$$

$$t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A} = \frac{1}{5.07 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}} \ln \frac{1}{1 - 0.90} = 454 \text{ d}$$

4、(10 分)

$$\text{解: } k = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln \{k_1\}}{dT} + \frac{d \ln \{k_2\}}{dT} + \frac{d \ln \{k_3\}}{dT} - \frac{d \ln \{k_{-1}\}}{dT} \right)$$

$$\text{即 } \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_1}{RT^2} + \frac{E_2}{RT^2} + \frac{E_3}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2} \right)$$

$$E_a = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + E_3 - E_{-1})$$

$$= \frac{1}{2} (423 + 201 + 29 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

5、(10分) 解: $\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G_m^{\ominus} / RT$

$$= -\frac{(-370.42 + 300.37) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 28.27$$

则 $K^{\ominus} = 1.9 \times 10^{12}$

$$J^{\ominus} = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)p(\text{O}_2)^{1/2}} (p^{\ominus})^{\frac{1}{2}} = \frac{c(\text{SO}_3)}{c(\text{SO}_2)c(\text{O}_2)^{1/2}} (RT c^{\ominus} / p^{\ominus})^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{2.00 \times 10^{-6}}{\sqrt{8.00 \times 2.00 \times 10^{-4}}} \times \left(\frac{8.314 \times 298.15 \times 1.00}{1 \times 10^5} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 22.45 \times 10^{-3}$$

$$J^{\ominus} < K^{\ominus} \quad \Delta_r G_m(298.15 \text{ K}) < 0$$

故上述反应能够发生。

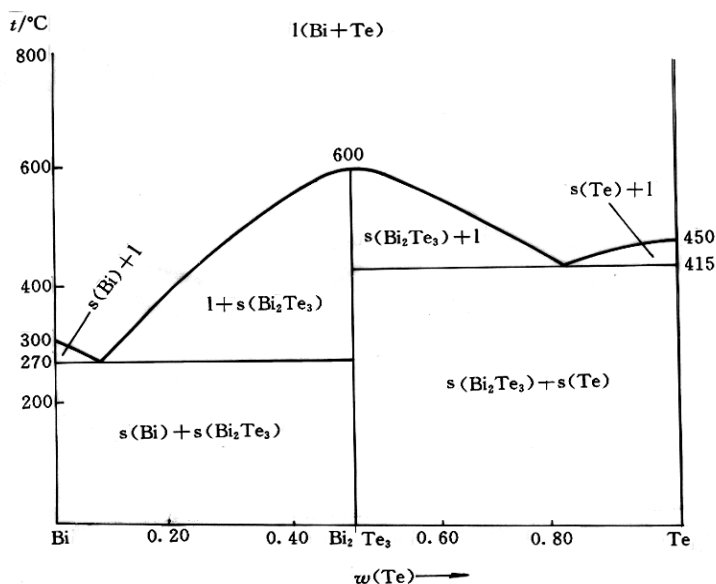
6、(10分) 解: 已知 $p_r^* = 4p^*$, 根据开尔文公式, $\ln \left(\frac{p_r^*}{p^*} \right) = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$

$$r = \frac{2\sigma M}{\ln \left(\frac{p_r^*}{p_0} \right)} \times \frac{1}{RT\rho}$$

$$= \frac{2 \times 71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{\ln 4 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 997.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 7.57 \times 10^{-10} \text{ m}$$

7、(14分)



湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

8、(每小题 3 分，共 51 分)

- (1)、D (2)、C (3)、A (4)、A (5)、B (6)、不是
(7)、B (8)、3 0 (9)、不是 (10)、B (11)、不是
(12)、不对 (13)、布朗运动 扩散作用 沉降作用
(14)、C (15)、不是 (16)、是 (17)、A