

武汉科技大学

2006 年硕士研究生入学考试试题

考试科目及代码：物理化学 407

总页数:4.第 1 页

说明：1. 适用专业：化工、材料、冶金、环境类专业。

2. 可使用计算器。

3. 答题内容写在答题纸上,写在试卷上一律无效。

4. 考试时间 3 小时，总分值 150 分。

5. 常数： $F=96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $L=6.022\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ ； $R=8.315\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

一、填空题（每空 2 分；共 44 分）

1. 在外压恒定为 101.325 kPa，温度恒定为 -10°C 的条件下，发生下列相变过程：



环境的熵变 $\Delta S(\text{环}) \underline{(4)}$ ； $\Delta S(\text{隔}) \underline{(5)}$ 。（选填 >0 ， $=0$ ， <0 或不能确定）

2. 某液体的正常沸点为 127°C ，该液体在此温度下的摩尔蒸发焓为 $35.20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则在此温度附近其蒸气压随温度的变化率 $dp/dT = \underline{(6)}$ 。

3. 60°C 时，甲醇和乙醇的饱和蒸汽压分别为 83.39 kPa 和 47.01 kPa。两者可形成理想液态混合物。甲醇和乙醇混合物气液达平衡时，液相组成 $x(\text{甲醇})=0.5898$ ，则气相组成 $y(\text{甲醇})=\underline{(7)}$ ，平衡蒸汽总压 $p = \underline{(8)}$ 。

4. A 和 B 形成液态混合物，若液相组成 $x_B=0.713$ ，气组成 $y_B=0.818$ ；同温度下 $p_B^*=29.57\text{kPa}$ ；则混合物中 B 的活度 $a_B=\underline{(9)}$ ；活度因子 $\gamma_B=\underline{(10)}$ 。

5. 900K 下，一抽空容器中放入过量的 $\text{B}_3(\text{s})$ ，发生反应： $\text{B}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{B}(\text{g})$ 反应达平衡时容器的压力为 300kPa ，则此反应在 900K 下的 $K^{\circ}=\underline{(11)}$ 。

6. 于真空容器中 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 成平衡,则平衡系统中独立组分数 $C = \underline{(12)}$ ；自由度 $F = \underline{(13)}$ 。

7. AlCl_3 水溶液中活度 $a(\text{AlCl}_3)$ 与其平均活度 a_{\pm} 的关系为 $a(\text{AlCl}_3) = \underline{(14)}$ 。
8. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的离子强度 I 与其质量摩尔浓度 b 的关系为: $\underline{(15)}$ 。
9. 已知 25°C 时, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$, $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.15\text{V}$, 今有一电池, 其电池反应为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$, 则该电池的标准电动势 $E^\circ(298\text{K})$ 为: $\underline{(16)}$; 此反应对应的原电池图示为: $\underline{(17)}$ 。
10. 已知某复合反应的反应历程为 $\text{A} \xrightarrow{\frac{k_1}{x-1}} \text{B}$; $\text{B} + \text{D} \xrightarrow{k_2} \text{Z}$ 则 B 的浓度随时间的变化率 $\frac{dc_B}{dt}$ 是: $\underline{(18)}$ 。
11. 某复杂反应的表观速率常数与各基元反应速率常数之间的关系为:
- $$k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$$
- 则表观活化能 E_a 与各基元反应活化能之间的关系为: $E_a = \underline{(19)}$ 。
12. 等 T , p 同一种物质的粗颗粒的溶解度 c_1 和微细颗粒的溶解度 c_2 间的关系为: $\underline{(20)}$ 。
13. 当外加电解质浓度增加时, ζ 电势在数值上变 $\underline{(21)}$ 。
14. 在等电点上, 两性电解质(如蛋白质、血浆、等)和溶胶在电场中 $\underline{(22)}$ 。

二、是非题。正确的打“√”，错误的打“×”。(每小题 2 分；共 10 分)

1. 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 $\Delta H = 0$ 。 ()
2. 25°C 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓等于 25°C 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。 ()
3. 反应级数可能为负值。 ()
4. 原电池的正极即为阳极, 负极即为阴极。 ()
5. 纯水、盐水、皂液相比, 其表面张力的排列顺序是:

$\gamma(\text{盐水}) > \gamma(\text{纯水}) > \gamma(\text{皂液})$ 。 ()

三、证明题 (8分)

证明 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$ ，并证明，对于理想气体 C_V 与 V 无关。

四、计算题。(13分)

已知在 101.3 kPa 下，18°C 时 1 mol Zn 溶于稀盐酸时放出 151.5 kJ 的热，反应析出 1 mol H₂ 气。求反应过程的 W ， ΔU ， ΔH 。

五、计算题 (15分)

已知：298.15 K 及 100 kPa 下，金刚石与石墨的摩尔熵分别为 2.377 J·mol⁻¹·K⁻¹ 与 5.740 J·mol⁻¹·K⁻¹，它们燃烧时分别放热 395.404 kJ·mol⁻¹ 及 393.509 kJ·mol⁻¹，密度分别为 3.515 × 10³ kg·m⁻³ 及 2.260 × 10³ kg·m⁻³，并且体积与压力无关。(C 的相对原子质量 $M_r = 12.011$)。试计算：

- (1) 在 298.15 K，100 kPa 下，1 mol 石墨转变为金刚石的 ΔG ，指出何种晶体稳定。
- (2) 在 298.15 K 时，使石墨转变成金刚石，至少需多大压力？

六、计算题 (15分)

已知下列电池在 25°C 时的电动势为 1.1362V，电动势的温度系数为 -5.95×10^{-4} V·K⁻¹。Ag | AgCl(s) | HCl($a_{\pm}=0.1$) | Cl₂(g, p^{\ominus}) | Pt

- (1) 写出电极反应和电池反应；
- (2) 计算 AgCl(s) 在 25°C 的标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{AgCl}, \text{s})$ 及 $\Delta_f S_m^{\ominus}$ ， $\Delta_f H_m^{\ominus}$ ；
- (3) 计算 25°C 时反应 $2\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 K^{\ominus} 。

七. 计算题(15分)

气相反应 $A \rightarrow Y + Z$ 其半衰期与 A 的初始浓度无关。在 500 K 时将 0.0122 mol A 放入 760 cm³ 抽空的密闭容器中，反应经 1000 s 后测得容器内压力为 120.0 kPa。

在 1000 K 时测得该反应的半衰期为 0.43 s，试计算该反应的活化能。

八、(15 分) 在恒温 239.55 条件下，CO(g)在活性炭上的吸附符合 Langmuir 吸附

$$\text{等温式: } V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp}$$

实测一系列不同压力下的吸附量 V^a (已换算为标准状况下的体积)，数据如下：

p/kPa	13.466	25.065	42.633	57.329	71.994	89.326
$V^a \times 10^3/\text{dm}^3$	8.54	13.10	18.20	21.00	23.80	26.30

- (1) 计算形成单分子层吸附所需 CO 的体积 V_m^a 及吸附系数 b 。
- (2) 已知每个 CO 分子的吸附截面积为 a_m ，求试样的比表面 a_s 。

(注：只需列出解题步骤及相应公式。)

九、(15 分) 有 A, B 二金属单质，纯 A 的熔点为 850°C，纯 B 的熔点为 800°C。含 A20% (质量百分数) 的二组分体系在 500°C 时发生共晶转变，析出纯 B 固体及固态化合物 A_xB_y ；含 A80% 的二组分体系在 600°C 时亦发生共晶转变，析出纯 A 固体及固体 A_xB_y 。已知化合物 A_xB_y 的熔点是 750°C，其组成是含 A60%。试粗略绘出 A, B 二组分体系的固-液平衡相图，并标出个相区中的平衡共存相。