

福州大学 2004 年招收硕士/博士研究生入学考试试卷

招生学院 化学化工学院 招生专业 化学类

考试科目 物理化学 科目编号 420

[注:全部答案请答在试卷纸上,答在试卷上无效]

一、选择题 (共 20 分,每小题 2 分)

1. 在压力为 P^θ 下, $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的反应热为 $\Delta_r H_m^\theta$, 下列说法中错误的是:

- (A) $\Delta_r H_m^\theta$ 就是 $CO_2(g)$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$
- (B) $\Delta_r H_m^\theta$ 是 $C(\text{石墨})$ 的燃烧焓
- (C) $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r U_m^\theta$
- (D) $\Delta_r H_m^\theta > \Delta_r U_m^\theta$

2. 1mol 液态苯在 298K 时置于弹式量热计中完全燃烧, 生成水和二氧化碳气体, 同时放热 3264KJ·mol⁻¹, 则其等压燃烧焓为:

- (A) 3268 KJ·mol⁻¹ (B) -3265 KJ·mol⁻¹
- (C) 3264 KJ·mol⁻¹ (D) -3268 KJ·mol⁻¹

3. 1mol 理想气体完成从 V_1, P_1 到 V_2, P_2 的过程变化, 其熵变应如何计算?

- (A) 无公式可算
- (B) $\Delta S = C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + C_{v,m} \ln \frac{P_2}{P_1}$
- (C) $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$
- (D) $\Delta S = \frac{C_{p,m}}{P_{v,m}} \ln \frac{P_2}{P_1}$

4. 压力升高时, 单组分体系的沸点将如何变化?

- (A) 升高 (B) 降低 (C) 不变 (D) 不一定

5. 在某温度下, 一密闭的刚性容器中的 $PCl_5(g)$ 达到分解平衡, 若往此容器中充入 $N_2(g)$ 使系统压力增大二倍 (此时体系仍可按理想气体处理), 则 $PCl_5(g)$ 的分解度将:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 视温度而定

6. 在一定温度下稀释电解质溶液, 电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 将怎样变化?

- (A) κ 增大, Λ_m 减小
- (B) κ 增大, Λ_m 增大
- (C) κ 变化不一定, Λ_m 增大
- (D) κ 先增后减, Λ_m 增大

7. 在 N 个 NO 分子组成的晶体中, 每个分子都有两种可能的排列方式, 即 NO 和 ON , 也可将晶体视为 NO 和 ON 的混合物, 在 OK 时该体系的熵值:

- (A) $S = 0$ (B) $S = k \ln 2$
- (C) $S = Nk \ln 2$ (D) $S = 2k \ln N$

8. 某反应, 当反应物反应掉 $5/9$ 所需时间是它反应掉 $1/3$ 所需时间的 2 倍, 则该反应是:

- (A) 一级反应 $k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$
- (B) 零级反应 $kt = x$
- (C) 二级反应 $k_2 t = \frac{a}{a(x)}$
- (D) 3/2 级反应

9. 298 K 时, 蒸气苯在石墨上的吸附, 符合 Langmuir 吸附等温式, 在 40 Pa 时, 覆盖率 $\theta = 0.05$, 当 $\theta = 1/2$ 时, 苯气体的平衡压力为:

- (A) 400 Pa (B) 760 Pa
- (C) 1000 Pa (D) 200 Pa

10. 对于 AgI 的水溶液, 当以 KI 为稳定剂时, 其结构式可以写成:



则被称为胶粒的是指 (A), 被称为胶团的是指 (C)

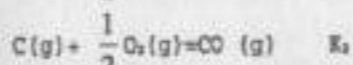
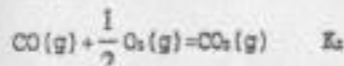
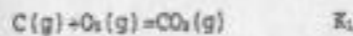
- (A) $(AgI)_n \cdot nI^-$ (B) $(AgI)_n$
- (C) $[(AgI)_n \cdot nI^-, (n-x)K]^+ \cdot xK^+$ (D) $[(AgI)_n \cdot nI^-, (n-x)K]^+$

二、填空题 (共 20 分, 每小题 2 分, 第 9 题 4 分)

1. 在 273K, P^θ 下, 固态冰熔化为液态水, 此过程 w < 0; ΔH > 0; ΔG < 0; ΔS > 0. (填 >, =, <)

2. 渗透压的产生是由于 ① 的化学势大于 ② 的化学势所致.

3. 下列反应平衡常数分别为:



则三个平衡常数之间的关系为 $K_1 = K_2 \cdot K_3$

4. $CaCO_3(s)$, $BaCO_3(s)$, $BaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 构成的多相平衡体系的组分数为 3, 相数为 4, 自由度数为 1.

5. $\text{PCl}_5(\text{g})$ 分解反应, 在 473K 平衡时有 48.5% 分解, 在 573K 平衡时有 97% 分解, 此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (1) > 0. (填 >, =, <)

6. 在 25°C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液中, K^+ 的迁移数 t_+ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液中, K^+ 的迁移数 t_+ , 比较两者之间的大小为 (1) <

7. 反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$, 随离子强度的增加, 反应速率 (1) ↓. 若改变反应速率 25%, 则离子强度应为 (2) $1.509 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

8. 超电势测量采用的是三电极体系, 即研究电极, 辅助电极和参比电极, 其中辅助电极的作用是 (1), 参比电极的作用是 (2).

9. 4 分
氢氧化铁胶体呈红色, 胶体微粒直径的大小在 (1) $10^{-9} - 10^{-7} \text{ m}$ 之间. 由于氢氧化铁胶体微粒吸附 (2) + 电荷, 当把直流电源两极插到氢氧化铁胶体中去时, 在 (3) - 电极附近颜色逐渐变深, 这是 (4) 电泳 现象.

三. 计算题 (共 110 分) $H = f(T, V)$ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$

1. (5 分) 证明对于理想气体有 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ [提示令 $H = f(T, V)$]

2. (20 分) 苯在正常沸点 353K 下的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 30.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今将 353K 及 P^\ominus 压力下的 1mol

C_6H_6 (1) 向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气 (设为理想气体)

(1) 计算此过程苯吸收的热量 Q 与所作的功 W ; $Q = \Delta U + W = \Delta U = \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus - p_m(V_2 - V_1)$

(2) 求苯的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 及摩尔气化吉氏自由能 $\Delta_{\text{vap}} G_m^\ominus$; $\Delta_{\text{vap}} G_m^\ominus = \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus - RT \ln \frac{p_m}{P^\ominus}$

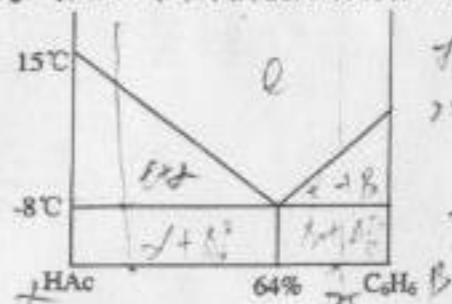
(3) 求环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 并判断上述过程可逆性;

(4) 298K 时苯的蒸汽压为多大? (提示: 环境熵变的交换热量)

3. (15 分) HAc 与 C_6H_6 的相图如下:

(1) 指出各区域所存在的相数和自由度.

从图中知, 其最低共熔温度为 -8°C , 最低共熔混合物组成为 C_6H_6 64%. 试问: 将含 C_6H_6 为 75% 和 25% 的溶液各 100g, 由 20°C 冷却时首先析出为何物? 最多能析出该固体多少克?



析出 -3°C
25%: $W_2 (75 - 64) = W_5 (100 - 75)$
75%: $W_2 (25 - 0) = W_5 (100 - 25)$

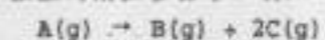
4. (15 分) 设有一定量的 PCl_5 气体在温度 T , 压力 P^\ominus 条件下其体积为 1 dm^3 , 此时 PCl_5 的解离度为 50%. 试通过计算说明 PCl_5 的解离度在下列几种情况下如何变化?

- (1) 使气体总压降低, 直至体积 $V_2 = 2 \text{ dm}^3$;
- (2) 通入 N_2 使 $V_2 = 2 \text{ dm}^3$; 维持压力 $P_2 = P^\ominus$;
- (3) 通入 N_2 使 $P_2 = 2 P^\ominus$, 维持 $V_2 = 1 \text{ dm}^3$;
- (4) 通入 Cl_2 使 $P_2 = 2 P^\ominus$, 维持 $V_2 = 1 \text{ dm}^3$;

5. (15 分) 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{H}_2(p) | \text{Pt}$ 中, 氢气服从的状态方程为 $pV = RT + \alpha p$, $\alpha = 1.48 \times 10^{-4}$ 且与温度、压力无关. 若 $p_1 = 30 p^\ominus$, $p_2 = p^\ominus$, 请:

- (1) 写出电池反应;
- (2) 求 298 K 时的电动势;
- (3) 电池可逆作功时吸热还是放热?
- (4) 若使电池短路, 体系和环境间交换多少热量?

6. (16 分) 在一抽空的刚性容器中, 引入一定量纯气体 A, 发生如下反应:



设反应能进行完全, 经一定时间恒温后, 开始计时测定体系总压随时间的变化如下:

(323 K)				
t / min	0	30	50	∞
$p_{\text{总}} / \text{Pa}$	53329	73327	79993	106658

求反应级数及速率常数.

7. (12分)

双环戊烯单分子气相热分解反应, 483 K 时反应的 $k_1 = 2.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 545 K 时 $k_2 = 186 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

(1) 求反应的活化能 E_a ;

(2) 求反应在 500 K 时的活化焓 $\Delta^\ddagger H^\ominus$ 和活化熵 $\Delta^\ddagger S^\ominus$.

已知: 玻耳兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

8. (12分)

25°C 时, 水的蒸气压为 3.168 kPa, 表面张力 $\gamma = 0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 100°C 时水的表面张力为 $\gamma = 0.05885 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $\rho = 950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

(1) 求水的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus$;

(2) 100°C 时, 若水中有一半径为 $r = 1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 的气泡, 求气泡内水的蒸气压;

(3) 气泡内的气体受到的附加压力为多大? 气泡能否稳定存在?

原子量: $\text{H} = 1, \text{O} = 16$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Exp}(\ln x) = x$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{RT} - \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -0.072$$

$$p = 0.9306 p_0 = 2.95 \text{ kPa}$$

$$p_s = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 0.05885 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1 \times 10^{-8} \text{ m}} = 1.177 \times 10^7 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{186 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{2.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{483 \text{ K}} - \frac{1}{545 \text{ K}} \right) \quad E_a = 1.59 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad E_a = \Delta^\ddagger H^\ominus + RT$$

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = E_a - RT = 1.59 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K} = 1.51 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}\right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{2.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = \frac{1.59 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{483 \text{ K}} - \frac{1}{500 \text{ K}} \right)$$

$$k_2 = 7.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$7.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\right) \exp\left(-\frac{1.51 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}\right)$$

$$\Delta^\ddagger S^\ominus = 1.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$