

# 安徽工业大学

## 2008 年招收攻读硕士学位研究生专业基础课试卷 (A)

科目名称: 物理化学

代码: 831

[注: 考生可携带计算器]

### 一、 填空题。在题中“\_\_\_\_”处填上答案。(共 20 分)

1、(2 分) 1mol 理想气体绝热可逆膨胀,  $\Delta U$  \_\_\_\_ 0,  $W$  \_\_\_\_ 0。(填>, <或=)

2、(2 分) 反应  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$  的  $\Delta_r H_m^\ominus(298K) < 0$ 。若此反应在恒容绝热器中进行, 则该体系的  $\Delta U$  \_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_ 0。(填>, <或=)

3、(2 分) 在绝热封闭条件不, 可逆过程的  $\Delta S$  \_\_\_\_ 0, 自发过程的  $\Delta S$  \_\_\_\_ 0, (填>, <或=)

4、(4 分) 已知A、B两组分可构成理想液体混合物, 且该混合物在 101325 Pa 下沸点为 373.15K。若A、B两组分在 373.15K时的饱和蒸气压分别为 106658Pa和 79993Pa, 则该理想液体混合物的组成为:  $x_A =$  \_\_\_\_\_, 平衡气相的组成为:  $y_B =$  \_\_\_\_\_。

5、(2 分) 25℃,  $0.02\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{CuCl}_2$ 和  $0.002\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{ZnSO}_4$ 混合液的离子强度为 \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,

6、(1 分) 电化学测定中,使用盐桥的目的是\_\_\_\_\_。

7、(2 分) 电解池的阴极发生\_\_\_\_\_反应; 原电池的阴极发生\_\_\_\_\_反应。

8、(2 分) 通常液体的表面张力是指某液体与其\_\_\_\_\_相接触, 或者与\_\_\_\_\_相接触时的界面张力。

9、(2 分) 推导朗缪尔吸附等温式时, 其中假设之一吸附是\_\_\_\_\_分子层的; 推导 B E T 吸附等温式时, 其中假设之一吸附是\_\_\_\_\_分子层的。

10、(1 分) 分散相粒子在重力场的作用下发生移动时, 在移动方向的两端产生的电势差称之为\_\_\_\_\_。

二、选择题。在题后括号内，填上正确答案代号。( 本小题 1 分，共 10 分 )

1、理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II，可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性? ( )

- (1)  $\Delta H$                       (2)  $\Delta G$                       (3)  $\Delta S_{\text{隔离}}$                       (4)  $\Delta U$

2、理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程, 则 ( )

- (1) 可以从同一始态出发达到同一终态。  
(2) 不可以达到同一终态。  
(3) 不能确定以上 A、B 中哪一种正确。  
(4) 可以达到同一终态，视绝热膨胀还是绝热压缩而定。

3、在 410 K， $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  部分分解成  $\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$ ，此平衡体系的自由度为： ( )

- (1) 0                      (2) 1                      (3) 2                      (4) -1

4、在通常情况下，对于二组分物系能平衡共存的最多相为： ( )

- (1) 1                      (2) 2                      (3) 3                      (4) 4

5、二元溶液，B 组分的 Henry 系数等于同温度纯 B 的蒸汽压。按 Raoult 定律定义活度系数 ( )

- (1)  $\gamma_A > \gamma_B$                       (2)  $\gamma_A = \gamma_B = 1$   
(3)  $\gamma_B > \gamma_A$                       (4)  $\gamma_A \neq \gamma_B \neq 1$

6、反应  $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}(\text{aq}) + \text{HBr}(\text{aq})$  此反应对溴是零级反应，由此可推断出： ( )。

- (1) 在指定温度下该反应的速率不随时间而变；  
(2) 最慢的反应步骤包括溴；  
(3) 溴起催化剂的作用；  
(4) 速率决定步骤不包括溴。

7、在下列各速率方程所描述的反应中，那一个无法定义其反应级数。( )

- (1)  $\frac{dc(\text{HI})}{dt} = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$ ; (2)  $\frac{dc(\text{HCl})}{dt} = kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Cl}_2)\}^{\frac{1}{2}}$ ;  
 (3)  $\frac{dc(\text{HBr})}{dt} = \frac{kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Br}_2)\}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c(\text{HBr})}{c(\text{Br}_2)}}$ ; (4)  $\frac{dc(\text{CH}_4)}{dt} = k\{c(\text{C}_2\text{H}_6)\}^{\frac{1}{2}} \cdot c(\text{H}_2)$ 。

8、在等电点上，两性电解质（如蛋白质、血浆、血清等）和溶胶在电场中：( )。

- (1) 不移动; (2) 移向正极; (3) 移向负极。

9、用补偿法测定可逆电池的电动势时，主要为了：( )

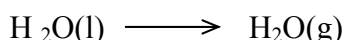
- (1) 简便易行; (2) 减少标准电池的损耗;  
 (3) 消除电极上的副反应; (4) 在可逆情况下测定电池电动势

10、质量摩尔浓度为 $b$ ，离子平均活度因子(系数)为 $\gamma_{\pm}$ 的 $\text{MgSO}_4$ 溶液的活度 $a_B$ 为：( )。

- (1)  $\gamma_{\pm}^2 (b / b^{\ominus})^2$ ; (2)  $2\gamma_{\pm}^2 (b / b^{\ominus})^2$ ;  
 (3)  $4\gamma_{\pm}^3 (b / b^{\ominus})^3$ ; (4)  $8\gamma_{\pm}^4 (b / b^{\ominus})^4$

三、(12 分)

在298.15 K 和101.325 kPa 条件下，对于相变



若已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在298.15 K 饱和蒸汽压为3.168 kPa，液体  $\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔体积为

$18.02 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且不随时间改变，气相为理想气体，计算上述相变的 $\Delta G$ 并判断能否自动进行。

四、(16 分)

已知25 °C 时下列数据

物 质	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-74.81	-393.509	-110.525	0
$\frac{S_m^{\ominus}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	186.264	213.740	197.674	130.684

(1) 计算反应  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K^\ominus$ ;

(2) 若上述反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 10 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求  $125^\circ\text{C}$  时的  $K^\ominus$

五. (12 分)



的分解压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{kPa}) = -\frac{3345}{T/\text{K}} + 10.953$$

(1) 求该分解反应的  $K^\ominus$  与  $T$  的函数关系式;

(2) 求该分解反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  及  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;

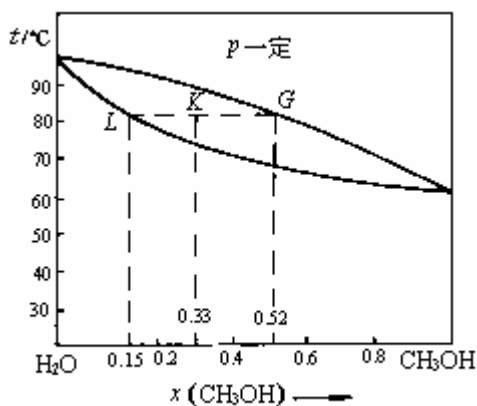
(3) 求  $100 \text{ kPa}$  下,  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  的分解温度。

六. (8 分)

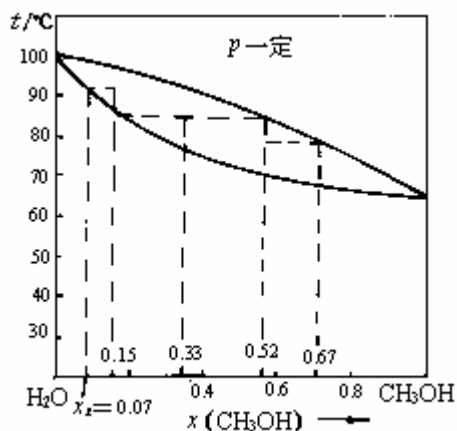
$\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ , 一般极难控制或多或少会有  $2\text{CO}$  生成, 所以此反应的反应焓无法直接测量。设计两个易测反应的反应焓来计算上述反应焓。(写出反应, 计算方法, 所需数据)。

七. (15分)

根据图(a), 图(b)回答下列问题



图(a)



图(b)

(1) 指出图(a)中,  $K$  点所代表的系统的总组成, 平衡相数及平衡相的组成;

(2) 将组成  $x(\text{甲醇})=0.33$  的甲醇水溶液进行一次简单蒸馏加热到  $85^\circ\text{C}$  停止蒸馏, 问馏出液的组成及残液的组成, 馏出液的组成与液相比发生了什么变化? 通过这样一次简单蒸馏是否将甲醇与水分开?

(3) 将(2)所得的馏出液再重新加热到  $78^\circ\text{C}$ , 问所得的馏出液的组成如何? 与(2)

中所得的馏出液相比发生了什么变化？

- (4) 将(2)所得的残液再次加热 到 91 °C，问所得的残液的组成又如何？与(2)中所得的残液相比发生了什么变化？
- (5) 欲将甲醇水溶液完全分离，要采取什么步骤？

八、(20 分)

原电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(b) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

在298.15K下，上述电池的标准电动势  $E^\ominus = 0.653\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应、电池反应。计算反应的 $\Delta G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 。

(2) 在 298.15K下实验测得 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为b时，上述电池的 $E = 0.623\text{V}$ ，已知 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为b之离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.7$ ，求此条件下 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量摩尔浓度b 为多少？

(3) 计算 $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  的活度积 $K_{\text{sp}}^\ominus$

九、(8分)

水蒸气迅速冷却至 25°C时，发生过饱和。已知 25°C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°C时水的体积质量(密度)为  $997.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ， $\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量为  $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

十、(15分)

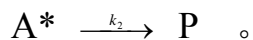
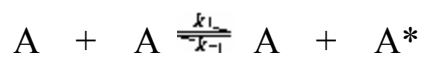
某一反应：  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$

(1) 在25 °C，当A反应掉初始浓度 $C_{\text{A}0}$ 的3/4时，所需时间为其反应掉 $C_{\text{A}0}$ 的1/2所需时间的3倍。现已知A消耗 $C_{\text{A}0}$ 的1/3时需要2分钟，若继续再反应掉 $C_{\text{A}0}$ 的1/3时，还需多少时间？

(2) 该反应如在50 °C进行，A反应掉初始浓度 $C_{\text{A}0}$ 的2/3所需时间是25 °C时的1/3，求该反应的活化能 $E_a$ 为多少？

十一、(14 分)

某反应  $A \longrightarrow P$  的反应机理为：



- ①、应用稳态近似法，导出其速率方程：  $\frac{dC_P}{dt} = ?$
- ②、证明该反应在高压时为一级，低压时为二级。
- ③、分别求二级反应、一级反应的表观活化能与各基元反应活化能的关系。