

## 合肥工大 2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

## 一、名词解释: [15 分]

1. 焓  $H$
2. 比表面吉布斯函数  $\sigma$
3. 润湿角 (接触角)  $\theta$
4. 超电势  $\eta$
5. 基元反应

## 二、填空题: (1-5 题填 &gt;、&lt; 或 =, 不能确定者填 ×.) [50 分, 每题 2 分]

1. 对于任何一个热力学平衡系统  $G \leq H$ ,  $(\partial G / \partial V)_T = \underline{<} 0$ .
2. 101.325 kPa 下水由 20℃ 升温到 30℃, 其  $\Delta H \underline{>} 0$ ,  $\Delta \sigma \underline{<} 0$ .
3. 在 101.325 kPa, 99℃ 时, 过饱和水蒸气快速凝聚为水, 其  $\Delta S \underline{>} 0$ ,  $\Delta H \underline{<} 0$ ,  $\Delta G \underline{<} 0$ ,  $\eta \underline{>} 0$ .
4. 1000K 时反应  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$  的标准平衡常数  $K^\ominus = 2$ , 则反应  $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  的标准平衡常数  $K^\ominus = \underline{\frac{1}{4}}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = \underline{-11.523 \text{ kJ/mol}}$ .
5. 1 atm, 25℃ 时, 液态有机物 B 在水中部分溶解而形成浓度为  $x_B = 0.1$  的饱和溶液, 而水在 B 中完全不溶. 现以液态纯 B 物质为标准态, 则 B 在水中的活度  $a_B = \underline{1}$ , 活度系数  $f_B = \underline{\frac{a_B}{x_B} = 10}$ .
6. 上述共轭平衡系统的组分数  $C = \underline{2}$ , 自由度数  $F = \underline{2}$ .
7. 真实气体 B 的化学势表达式为  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} + \int_0^p (V_B - \frac{RT}{p}) dp$ . 其标准态是指  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$  的理想气体状态.
8. 某反应  $A + B = P$  的动力学方程为  $v = k c_A^n$  且求得  $n = 1$ .

则反应级数  $n = \underline{2}$ , 反应速率常数  $k = \underline{0.142 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}}$ .

$t / \text{min}$	10	15	20	25	30	35
$c_A / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.337	0.281	0.234	0.195	0.163	0.136

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2$$

9. 固体 A 对气体 B 的吸附符合朗格缪尔理论, 已知其吸附系数  $b = 0.5 \text{ kPa}^{-1}$ . 则当覆盖率  $\theta$  为  $1/2$  时 B 的压力  $p_B = \underline{20} \text{ kPa}$ , 当 B 的压力  $p_B$  为  $4 \text{ kPa}$  时的覆盖率  $\theta = \underline{\frac{2}{3}}$ .

10. 对于  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液, 其离子强度  $I = \underline{0.03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$ . 若已知  $r_+ = 0.724$ , 则  $b_+ = \underline{0.4186} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $a_+ = \underline{0.01149}$ .

11.  $25^\circ\text{C}$  时测得浓度为  $4.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的乙醇水溶液的

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T = -3.76 \times 10^{-3} (\text{J} \cdot \text{m}^{-2}) (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1},$$

试表示乙醇在水中产生 正 吸附 (填“正”或“负”), 由吉布斯吸附等温式可求其表面吸附量  $\Gamma = \underline{6.06 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}}$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\gamma}{dc} \right)_T$$

12. 恒定为  $1 \text{ atm}$  的外压快速压缩  $100^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ atm}$  的水蒸气  $1 \text{ mol}$ , 使其凝结为  $1 \text{ atm}$ ,  $100^\circ\text{C}$  的水求这一过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  和  $\Delta A$ .

已知:  $1 \text{ atm}$ ,  $100^\circ\text{C}$  时水的蒸发热为  $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [20分]

$$\Delta H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = \Delta H = n \Delta H_m$$

$$W = +p_{\text{外}} V = nRT$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta A = \Delta H - T \Delta S$$

13. 下列反应在  $25^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$  时的  $K^\ominus$  分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$



1. 在上述温度范围内反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  是个常量, 请估计  $\Delta_r H_m^\ominus$ .

2. 求  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ .

3. 求  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的分解压  $k^\ominus = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^3$

4. 若  $25^\circ\text{C}$  时室内水蒸汽分压为  $2.3 \text{ kPa}$ , 则把  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  敞放在室内是否会自动分解? 为什么?

$$p = \left(\frac{2.3}{100}\right)^3 = 1.56 \times 10^{-5} > 10^{-6} \text{ [15分]}$$

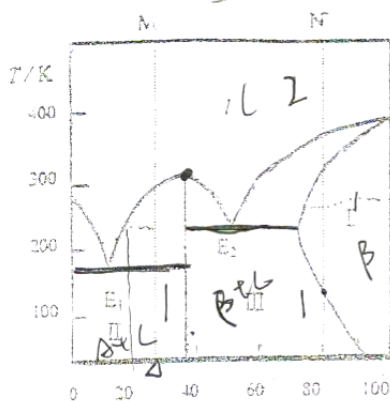
$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p}{p^\ominus} > 0 \text{ 不分解}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$= RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

五、101.325 kPa下, A、B 二组分凝聚相系统的相图如下所示。

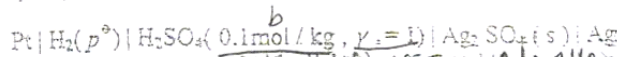
- 指出图中哪些位置表示系统的自由度为零? (直接标在图上。)
- 指出 I、II、III 三个相区的相态及自由度。 (直接标在图上。)
- 画出 M、N 所代表的系统冷却曲线示意图, 并简要标出相态变化情况。
- M 所代表的系统缓慢冷却到什么温度时液固两相的质量相等? [20分]



冷却曲线示意图

→ 开始有A析出  
→ 100% A析出  
→ 开始有A析出  
→ 100% A析出  
→ 开始有B析出  
→ 100% B析出

六、25℃时 下列电池的  $E = 0.04611\text{V}$ 。



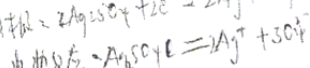
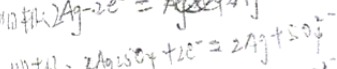
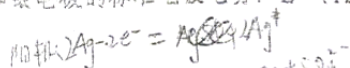
1. 写出电极反应和电池反应。

2. 上述电池反应能作的最大电功  $W_r$  (可逆功) 是多少?

3. 求上述电池反应在 25℃ 时的标准电动势  $E^\ominus$  和标准平衡常数  $K^\ominus$ 。

4. 计算  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的离子活度积  $K_{sp}$ ?

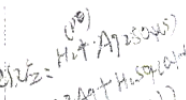
已知银电极的标准电极电势:  $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799\text{V}$ 。



$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}$$

$$\Rightarrow E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = \frac{RT}{zF} \ln K_{sp} \Rightarrow K_{sp} = 4.60 \times 10^{-27}$$

X



$$W_r = -G_r = -zFE = 2 \times 96485 \times 0.04611$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}$$

$$E^\ominus = E + \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}$$

$$K_{sp} = 4 \times 10^{-3}$$

$$\ln K_{sp} = -0.024$$

$$RT \ln K_{sp} = zFE^\ominus$$

$$\Rightarrow K_{sp} = 4.60 \times 10^{-27}$$

$$K_{sp} = 4.60 \times 10^{-27}$$

$$K_{sp} = 4.60 \times 10^{-27}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - E_a/RT$$

$$\frac{-E_a}{RT} = \frac{-3163}{T}$$

$$\Rightarrow E_a = 3163 \times R = 3163 \times 8.3145 = 26298.87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 26.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应为二级反应

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

第4页共4页

$$\frac{1}{C_{A0}(1-X)} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

$$\frac{1}{0.3 C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}} = 15 R$$

$$C_{A0} = 0.008 \text{ mol/dm}^3$$

$$k = 19.45 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$T = 298.4 \text{ K}$$

七、在水溶液中，2-硝基丙烷与碱反应，其速率常数与温度的关系为

$$\lg \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = \frac{-3163}{T/\text{K}} + 11.90 \quad A \rightarrow B$$

试问此反应的活化能是多少？当两个反应物的起始浓度均为  $0.008 \text{ mol/dm}^3$  时，欲使此反应在 15 分钟内使 2-硝基丙烷的转化率达 70%，温度应控制在多少度？ [10 分]

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$\Rightarrow \lg k = \lg A - \frac{E_a}{RT} \lg e = \lg A - \frac{E_a}{RT \ln 10}$$

$$\Rightarrow \frac{E_a}{R \ln 10} = 3163 \Rightarrow E_a = 60.55 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 7.943 \times 10^{11}$$

由其单位知，该反应为 2 级反应。

依此代替 2-硝基丙烷。

$$-\frac{dC_B}{dt} = k C_B^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_B} - \frac{1}{C_{B0}} = kt$$

$$k = \left( \frac{1}{0.3 C_{B0}} - \frac{1}{C_{B0}} \right) \div \frac{1}{15 \text{ min}} = 19.44 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{得 } T = 298.11 \text{ K}$$

一般要取 5%  
1/2 级反应