

合肥工业大学 2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目名称及适用专业: (应用化学, 化学工艺等) 物理化学

一、选择填空题: (每题 3 分, 选做 20 题 (多选题扣分), 每题选 1 个答案, 此题在试卷上作答!)

1. 非理想气体经绝热可逆压缩过程, 则有: C (A. $\Delta U < 0$, B. $\Delta H < 0$, C. $\Delta S = 0$, D. $\Delta S < 0$)2. $(\partial G / \partial p)_{T, n} = (H - U) / S$, $(\partial U / \partial S)_{T, n} = (H - G) / S = T$ 3. 恒温恒压下, 铜锌可逆电池对外做功 2000 kJ, 并放热 60 kJ, 则 ΔH 为 A

A. -2060 kJ B. -1940 kJ C. 1940 kJ D. 2060 kJ

4. 300 K 和 p^\ominus 下, 反应 $3C(s) + O_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3COOCH_3(l)$ 的 $Q_{am} - Q_{vm}$ 最接近的值为: BA. -15000 J \cdot mol $^{-1}$ B. -10000 J \cdot mol $^{-1}$ C. 5000 J \cdot mol $^{-1}$ D. 12500 J \cdot mol $^{-1}$ 5. 300 K 下, 理想气体在 $10p^\ominus$ 和 $5p^\ominus$ 化学势分别为 μ_1 和 μ_2 , 则 μ_1 和 μ_2 的关系为 DA. $\mu_1 < \mu_2$ B. $\mu_1 = \mu_2$ C. $\mu_1 > \mu_2$ D. 无法比较大小6. 400 K 时液体 A 和 B 的纯态饱和蒸气压分别为 100 kPa 和 150 kPa, 气相中 A 组分为 0.5 时, 理想液态混合物中 A 的组分为 D (0.30, 0.40, 0.50, 0.60)7. 2 mol 重水与 8 mol 水在 300 K, p^\ominus 下形成理想液态混合物, 则混合过程有 B100 ΔH_{mix} , $\Delta G_{mix} = 0$, $(\Delta G_{mix} + 10 \Delta U_{mix}) / \Delta S_{mix} = -300 K$ 8. $NH_4HCO_3(s)$ 在真空容器中部分分解并达到平衡: $NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$, 系统的组分数 C 为 1 (1, 2, 3); 自由度 F 为 1 (0, 1, 2)9. 定压下, 三组分物系中能同时平衡共存的水合盐最多相数为 3 (2, 3, 4, 5)10. 400 K 下 $2A(g) \rightleftharpoons A_2(g)$ 的 $K^\ominus = 10$, 真空容器中引入 15 kPa 的 A_2 , 平衡后总压力最接近值为: B

A. 15 kPa B. 20 kPa C. 25 kPa D. 30 kPa

11. 1000 K 时对于反应 $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$, $K^\ominus = 100$, 对于反应 $NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$, 记 $\Delta_r G_m^\ominus$ (100 J/mol) 为 X, 则与 X 最接近的为: 19 (119, 911, 191, 139)12. 液态水的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O(l), 298 K)$ 为 -285.8 kJ/mol, X mol 氧气, 与氢气在 298 K, p^\ominus 下完全燃烧, 放热为 28580 kJ, 则整数 X 为 5013. 固体对气体的等温吸附的兰格缪尔(Langmuir)理论基本假设没有 B

A. 速率常数与覆盖度有关, B. 吸附为单分子层, C. 表面不均匀性, D. 吸附为多分子层

14. 等温吸附方程 $\Gamma = 1.22 dm^3 kg^{-1} p / (0.2 kPa + p)$, 则饱和吸附量和吸附系数分别为 1.22 dm 3 /kg 和 5 $kg \cdot Pa^{-1}$ 15. 微小液滴承受附加压力, 若 $r = 10^{-7}$ m 时 $\Delta p = 1000$ Pa, 当升温后界面张力下降至 0.8 倍时, 半径为 r 时 $\Delta p = 8000$ Pa, 记 $r = 10^{-8}$ m, 则整数 X 为 816. 当液-气界面张力 σ_{lg} 一定, 固-气界面和固-液界面张力的相对大小是 $\sigma_{sg} > \sigma_{sl}$ 时, 接触角 大于 90°, 液体 不润湿 固体。17. 恒 T 下, 二级反应的反应物浓度降至 1/4, 耗时 30 分, 浓度再降一半, 另耗时为 C

A. 20 min B. 30 min C. 40 min D. 50 min

18. 吉布斯吸附等温式中, Γ 与溶质活度 a , 界面张力 γ 之间的关系为: $\Gamma = - \frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)$ 19. 某反应级数为 m , 中间一步反应分子数为 n , 则 $m^2 + n$ 为 10/9 (1/2, 10/9, 9/10, -3)20. 对峙反应的下正向活化能为 100 kJ/mol, 逆向活化能为 60 kJ/mol, 升温导致平衡常数 增大21. 水溶液中 $LiCl$ 浓度为 0.500 mol/L, $\kappa_m(LiCl) = 0.01150 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, 则电导率 $\kappa =$ 0.57522. 298.2 K 下 $Pt|Cl_2(100.0 kPa)|HCl(0.100 mol \cdot L^{-1})||Cl_2(400.0 kPa)|Pt$ 的电动势 $E =$ 17.8 mV23. 极化导致阴极电势更 负, 阳极电势更 正, 电流密度加大, 原电池提供的电压 减小24. 已知 $E^\ominus(Fe^{3+}/Fe) = 0.036 V$, $E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.770 V$, $E^\ominus(Fe^{2+}/Fe) =$ -0.331 V25. 交链反应的爆炸下限由 链引发速率 决定, 爆炸上限由 链终止速率 决定。

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = p\Delta V = 4RT$$

$$P_A^* x_A = P_A$$

$$P_A^* x_A + P_B^* (1-x_A) = P_{总}$$

$$4-1-2$$

$$3p+1$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -285.8 kJ/mol$$

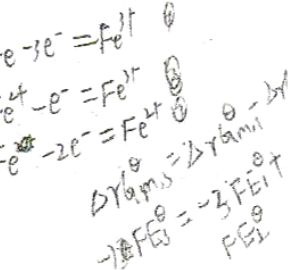
$$\Delta_r G_m^\ominus = -237.1 kJ/mol$$

$$\sigma = \frac{V_A}{V_m}$$

$$-\frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)$$

$$\ln(k/k') = \frac{E_a}{RT} (T - T')$$

$$E_a = 100 - 60 = 40 kJ/mol$$



$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

(以下各题中, 选做6题)

二、(15分) 10.00 mol 单原子分子理想气体经下述不同过程到达各自的终态, 始态均为 300 K, 100 kPa, 计算下述各过程的 ΔS 和 ΔG , 已知始态摩尔熵为 $165 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{V,m} = 1.5R$.

1. 恒温可逆压缩至 600 kPa; 2. 经 $P_1 T^{\gamma} = C_1$ (常数) 的过程变至 400 kPa;
3. 经过多个不可逆过程变成 600 K, 600 kPa.

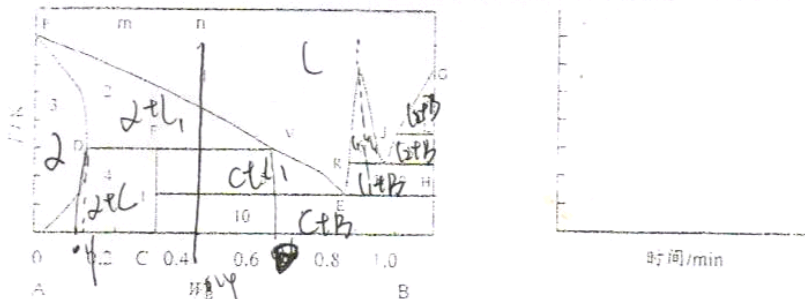
三、(15分) 苯在 100 kPa 下的沸点为 352 K, 摩尔汽化焓为 $30.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假定蒸气为理想气体, 液体体积可以忽略不计, 且 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 与温度无关.

1. 352 K, 100 kPa 下, 将 1 摩尔苯蒸汽压缩成液体苯, 计算 ΔG , ΔS 和 Q .
2. 将 1 mol 352 K, 10 kPa 的苯蒸汽可逆压缩成 352 K, 100 kPa 的液体苯, 求 ΔH , ΔS 和 W .
3. 计算 200 kPa 下苯的沸点.

四、(15分) 4 摩尔单原子理想气体经过一个绝热不可逆过程到达终态, 该终态为 273.2 K, p^{\ominus} . 终态摩尔熵为 $S_m^{\ominus}(273.2 \text{ K}) = 188.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知该过程的 $\Delta S = 83.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $W = -5020 \text{ J}$.

1. 求始态的 P_1 , V_1 , T_1 ; 2. 求气体的 ΔU , ΔH , ΔG .

五、(15分) 在 p^{\ominus} 下, 某二组分凝聚系统相图如下: (此题相数与相态结果, 应列表标出!)



1. 画出 m, n 点冷却的步冷曲线; 2. 在图中各相区内标明相数, 相态(含具体物质);
3. 将 500 g 含 B 40% 的溶液自 n 点冷却, 计算当液体质量分别为 400g 和 125g 时液相的组成, 各析出的是什么固体.

六、(15分) 若以 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反应构成电动汽车用燃料电池, 试回答下述问题.

1. 已知 $\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298.2 \text{ K})$ 为 $-237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 298 K 下燃料电池的标准电动势;
2. 在 298 K ~ 330 K 温度范围内, $\Delta_r H_m^{\ominus} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 330.0 K 电池的标准电动势.

七、(15分) 已知 298.2 K 时, 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(9.800 \text{ kPa}) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}$ 的 $E = 1.169 \text{ V}$, 在可逆放电 2 F 时, 放出热量 29.41 kJ, 请作答.

1. 写出 $z=2F$ 时对应的电极反应和电池反应;
2. 计算该电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$;
3. 计算该电池反应的平衡常数.

八、(15分) 400.0 K 时反应: $2A \rightarrow B + C$ 的速率常数为 $2.00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度提高 20 K 时, 反应速率提高至 4 倍, 计算:

1. 反应的活化能;
2. 该反应在 400 K, $0.400 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的半衰期;
3. 380 K 时, 初浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 经 30 min 后浓度为多少?

$$\Delta S = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

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

$$= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$352 \text{ K}, 100 \text{ kPa}$$

$$200 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{T} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$$

$$\Rightarrow E^{\ominus} = 1.229 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$= -163.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298.2 \text{ K}) = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$= -2FE^{\ominus}(298.2 \text{ K}) \Rightarrow E^{\ominus}(298.2 \text{ K}) = 1.18$$

$$t. 1. \text{ PR: } \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298.2 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298.2 \text{ K})$$

$$\text{PR: } \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298.2 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 330.0 \text{ K})$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -2FE = -2 \times 96485 \times 1.16$$

$$= -225.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{Q}{T} = \frac{-29.41 \text{ kJ}}{298.2 \text{ K}} = -98.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -163.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -2FE = -176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K = 3.2 \times 10^{39}$$

$$1. \ln(k_2/k_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = 96.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$3. \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = kt$$

$$= 5 \times 10^{-3} \times 30 \text{ min} \times 0.4$$

$$\Rightarrow C_A = 0.0985 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$