

合肥工大2007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、(45分) 综合填空题(选做且只做15题):

1. 400K下, 某理想气体 $T(\partial A_m/\partial T)_p = -10000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G_m = -167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + U_m$.
 2. 下列物质中由定义便可知其标准燃烧焓的物质是 O_2 (标准生成焓为零的物质是 O_2 , NH_3 , O_3 , CO_2 , C_{60}).

3. 组成和体积不变条件下, 随着 S 下降, 封闭系统的 T 和 A 将分别 减小 和 增大.

4. 系统经循环过程 $10Q = -5000 \text{ J} + 7 \Delta U$, 则该过程 $W - 5 \Delta H = \underline{500 \text{ J}}$.

5. 假设某纯溶剂的化学势为 -20000 J/mol , 溶入少量的蔗糖后, 溶剂的化学势与 T (J/mol) 之比, 为 -20094 (-20094 , -19850 , -19999 , -30000).

6. 某水溶液在 100.52°C 沸腾, 相同压力下该液凝固点为 T , 则与 T/K 最接近的值为 272.63 (273.67 , 272.63 , 271.29 , 271.29).

7. 恒温恒压下, 可逆电池作电动 -1000 kJ , 过程热值为 -100 kJ , 则 ΔH 为 -1100 kJ (-1100 kJ , -900 kJ , 900 kJ , 1100 kJ).

8. 定压下, 二组分物系中能与水溶液平衡共存的含水盐最多为 2 相 (1, 2, 3, 4).

9. 气体在固体表面上发生等温吸附过程, 焓变 ΔS 将 减小.

10. H_2SO_4 的稀溶液, 其电解质的平均活度系数为 γ_{\pm} , $\gamma_{\pm} = 1.19$, 则整数 $Y = \underline{2}$.

11. 某温度下, 水的离子积为 1.0×10^{-14} , 摩尔电导率为 $5.4782 \times 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol}$, 则纯水的电导率为: $5.4782 \times 10^{-9} \text{ S/m}$.

12. 朗格缪尔吸附中 $\theta = 1/2$ 时压力为 100 kPa 时, 则吸附常数 $b = \underline{0.01} \text{ (kPa)}^{-1}$, $\theta = 3/4$ 时对应的气相压力 $p = \underline{300} \text{ kPa}$.

13. 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(400.0 \text{ kPa})|\text{HCl}(0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})|\text{H}_2(40.0 \text{ kPa})|\text{Pt}$, 在 298.2 K 下的电动势, 不可逆放电 有, $E = \underline{0.05916} \text{ V}$.

14. 半径为 r 的液滴蒸气压为 p_r , 则 $\ln(p_r/p_\infty)$ 与界面张力成 正比, 若 $r = 2 \times 10^{-8} \text{ m}$ 时附加压 $\Delta p = 5900 \text{ Pa}$, 当 $\Delta p = 1180 \text{ Pa}$ 时, $r = \underline{10} \text{ nm}$.

15. 某反应级数为 m , 中间一步反应分子数为 n , 则 $n + (m-n)^2$ 为 2 ($2, 1/2, 1/9, -1$).

16. 已知 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.522 \text{ V}$, 则 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \underline{0.158} \text{ V}$.

17. 接触角 $\theta < 90^\circ$ 时, 固气界面张力 大于 固液界面张力, θ 由 $\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{sl}}}{\gamma_{\text{lg}}}$ 计算.

18. 某反应机理如下: $A \xrightarrow{k_1} C$, $B + C \xrightarrow{k_2} P$, 用稳态法导出反应的速率方程为 $\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 A}{k_1 + k_2}$.

19. 支链反应的爆炸上限和爆炸下限分别由 链终止 和 链增长 所致.

20. 电极极化作用的结果是: 使阳极电势 增大, 使阴极电势 减小.

二、(20分) 双原子和单原子分子各 2.00 mol 组成的混合理想气体, 经下述不同过程到达各自的终态. 始态均为 600 K , 100 kPa , 计算下述各过程的 W , ΔU 和 ΔS . 已知双原子分子和单原子分子的摩尔恒容热容分别为 $C_{v,m} = 2.5R$ 和 $1.5R$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. 恒温可逆压缩至 400 kPa ;

2. 恒容可逆冷却至 200 K ; $w = 0$, $\Delta U = n C_{v,m} \Delta T$, $\Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$.

3. 恒定外压为 50 kPa 的不可逆绝热过程. $p_1 = 100 \text{ kPa}$, $Q = 0$, $\Delta U = W = n C_{v,m} \Delta T = -p_2 \left(\frac{n R T_2}{p_2} - \frac{n R T_1}{p_1} \right) \Rightarrow T$

三、(15分) 在气液平衡的 400.0 K 和 100.0 kPa 下, 某物质 D 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为 $40.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假定蒸气为理想气体, 液体体积可以忽略, 且 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 与温度无关.

$$T = 400 \text{ K}, p = 100 \text{ kPa}, \Delta_{\text{vap}} H_m = 40.00 \text{ kJ/mol}$$

$$1. \Delta S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T} = \frac{40000}{400} = 100 \text{ J/K} \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - \Delta nRT$$

共 2 页 第 2 页

- 在 400.0 K、100.0 kPa 下 1 摩尔液态 D 变成气体，计算该过程的 ΔU 、 ΔS 和 ΔA 。
- 将 400.0 K、100.0 kPa 的 1 摩尔液态 D 注入一真空容器中，蒸发成 400.0 K、100.0 kPa 的气体，计算该过程的 ΔU 、 ΔS 和 ΔA 。
- 气液平衡时测得压力为 1000 kPa，计算气体的温度 T 。

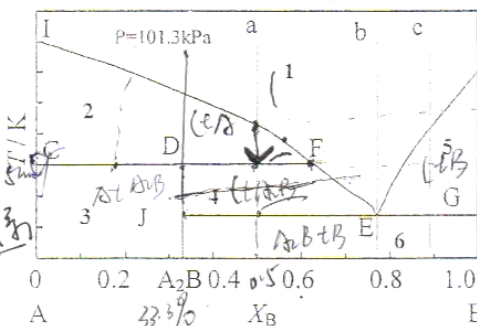
四、(15 分) 两个等体积容器在 200 kPa 和 300 K 下分别装有理想气体 A、B，接通二容器并加入催化剂后，A 和 B 发生理想气体 $A+B \rightleftharpoons AB$ ，在 360 K 和 400 K 下测得平衡压力分别为 160 kPa 和 200 kPa。

- 若 A 与 B 不反应 (无催化剂时)，计算在 360 K 和 400 K 下，混合后 A 的分压力。
- 计算反应 $A+B \rightleftharpoons AB$ 在 360 K 和 400 K 下的标准平衡常数 K_1^\ominus 和 K_2^\ominus 。
- 假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关，求反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 360 K 下的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

五、(20 分) 电池 $\text{Pb}|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液 $|\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$ 的电动势与温度 $T(\text{K})$ 的关系为： $E/\text{V} = 0.9647 + 1.74 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298.2)$

- 写出 $z=2$ 时的电极反应和电池反应；
- 计算 298.2 K 该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ ($F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。
- 对外电功为零时，上述电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

六、(15 分) 定压下，某一组分凝聚系统相图如下：



- 标明各相区内的相态 (含具体物质) 和相数；指出 CDF 和 JEG 线上的相平衡；
- 画出 b、c 点冷却的步冷曲线；
- 将 40 mol 含 $X_B=0.50$ 的溶液自 a 点冷却，在固液两相共存区，析出固体 5 mol 和 20 mol 的固态分别是什么物质；
- 析出固体 5 mol 和 20 mol 的固态时液相的组成 $X_B(\text{L})$ 分别是多少？

七、(20 分) 对于反应 $B+S \rightleftharpoons D+P$ ， $-dC_B/dt = kC_B C_S$ ，在 400 K 且 B 和 S 初始浓度均为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下，半衰期为 300.0 min，

- 计算该反应的速率常数 k ；
- 当 B 和 S 均从初始浓度 $0.400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算反应时间；
- 活化能为 $80.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 $C_{S,0}=3.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $C_{B,0}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，380 K 时 B 的半衰期。

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

$$\Rightarrow \ln(k_2/k_1) = 1.266 \Rightarrow k_2 = 0.0094$$

$$-dC_B/dt = kC_B C_S \Rightarrow \ln \frac{C_{B,0}}{C_B} = k' t \quad k' = k C_{S,0}$$

$$k' = 0.0282 \text{ L/(mol} \cdot \text{min)}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 24.58 \text{ min}$$