

江苏工业学院

2010 年攻读硕士学位研究生入学考试（初试）试卷

考试科目：820 物理化学（本科目总分 150 分，考试时间 3 小时）
请考生注意：试题解答请务必写在专用“答题纸”上；其它地方的解答将视为无效答题，不予评分。

一、简答题（共 5 题，每题 4 分，共计 20 分）

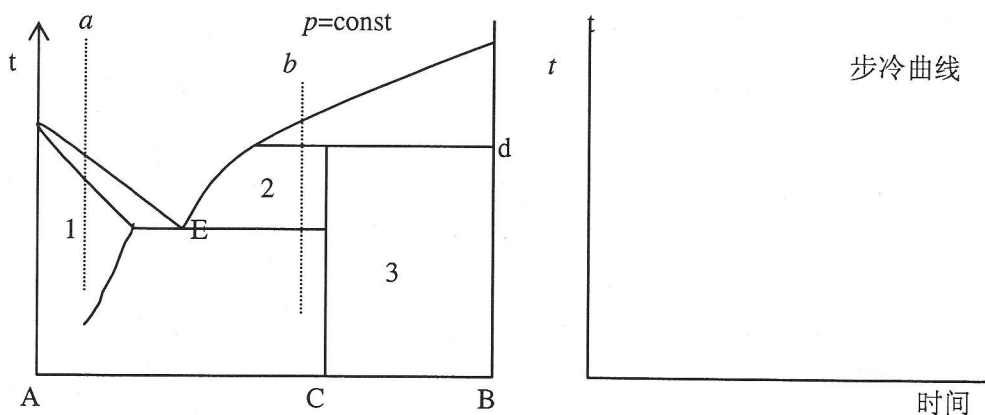
- 1、简要说明，物理化学学科的主要研究内容
- 2、写出范德华方程，并简要说明方程中两个修正项的含义
- 3、试利用所学热力学和动力学知识说明，为何合成氨反应需在高温高压条件下进行？
- 4、简述原电池的极化后果
- 5、简述溶胶系统具有的基本性质

二、证明题（共 1 题，每题 10 分，共计 10 分）

试从热力学基本方程出发，证明理想气体的内能仅仅是温度的函数，和体积或压力无关，即理想气体的 $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 。

三、相图题（共 1 题，每题 10 分，共计 10 分）

某二元合金 AB 的相图如下所示，请标明 1、2、3 相区的相态及自由度，并绘制出从 a, b 相点冷却的步冷曲线。



区域	1	2	3
平衡共存的相态			
自由度			

四、计算题（共 8 题，共计 110 分）

1、（18 分）1mol 单原子理想气体的初始状态为 500 K, 405.3 kPa, 现依次经下列过程到达终态：(a) 先于恒外压 202.65 kPa 下绝热压缩至平衡；(b) 再经绝热可逆压缩至压力为 101.325 kPa；(c) 最后经恒容加热至终态温度为 500 K。求中间态温度和整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

2、（10 分）在某热化学实验中，使 0.700 g 的液态丙酮（分子量为 58.08）在氧弹量热计中燃烧，测得水浴温度从 25.00 °C 升高到了 26.69 °C。已知量热计和燃烧产物的总热容为 6937 J·K⁻¹。试计算，25 °C 时丙酮燃烧反应的 $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 。

3、（15 分）过冷是纯液体凝固过程中常见的现象。现有 1 mol 过冷苯(-5 °C, 101.325 kPa) 于恒温恒压下凝固为固态苯。试求此过程苯的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。已知固态苯的正常熔点为 5.5 °C，熔化热为 9916 J·mol⁻¹， $C_{p,m}(l) = 126.8 \text{ J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $C_{p,m}(s) = 122.6 \text{ J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4、（12 分）化工精馏操作中涉及到气液平衡。今有总组成为 $x_{B,0} = 0.3000$ 的甲苯—苯混合物 5 mol，在精馏塔 90 °C 的某塔板处成气液两相平衡。已知液态甲苯(A)和液态苯(B)在 90 °C 时的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 54.22 \text{ kPa}$ 和 $p_B^* = 136.12 \text{ kPa}$ 。两者可形成理想液态混合物。若此时平衡的气相组成为 $y_B = 0.4556$ ，请计算：

- (1) 平衡的液相组成 x_B 及系统的平衡压力 p ；
- (2) 平衡时气、液两相的物质的量 $n(g)$ 、 $n(l)$ 。

5、（15 分）在研究化学平衡问题时，常结合热力学数据对平衡产率进行计算。现研究一气相反应 $\text{COCl}_2(g) = \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ 。已知在 373 K 下，反应的 $K^\ominus = 8.10 \times 10^{-9}$ ， $\Delta_r S_m^\ominus = 125.6 \text{ J·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。试计算：

- (1) 373 K 总压为 100 kPa 时 $\text{COCl}_2(g)$ 的解离度；
- (2) 373 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ ；
- (3) 总压为 100 kPa， $\text{COCl}_2(g)$ 的解离度为 0.2% 时的温度。设 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。

6、(14 分) 现研究一电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(100 \text{ kPa})|\text{HI}(1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{AuI}(\text{s})|\text{Au}(\text{s})$ 。

假设对 HI 溶液, $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm} = 1$ 。已知 25 °C 时电池电动势 $E = 0.9700 \text{ V}$ 。

(1) 试写出电极反应、电池反应。

(2) 计算 25 °C 时电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及电极电动势 $E_{\text{I}^-/\text{AuI}/\text{Au}}^\ominus$ 。

(3) 已知 25 °C 时 $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\ominus = 1.6800 \text{ V}$, 试求该温度时 AuI 在水溶液中的溶度积 (K_{sp})。

7、(10 分) 催化剂的吸附性质对催化反应十分重要。今已知在 500 K 时, 氧气在某催化剂上的吸附达平衡, 平衡压力为 233047 Pa。实验测得吸附和脱附速度常数分别为 $0.475 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.363 s^{-1} , 试求: (吸附过程服从兰格缪尔等温式)

(1) 此时催化剂表面的覆盖率 θ ;

(2) 若使该温度下催化剂表面覆盖率达到 70%, 氧气的压力应为多少?

8、(16 分) 利用反应动力学计算可以预测一定温度下某反应在不同时刻的转化率。现已知某气相反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 在一定温度范围 250~500 K 内, 其速率常数与温度的关系式为:

$$\lg(k/[\text{min}^{-1}]) = -4000[\text{K}]/T + 7.0$$

(1) 计算该反应的活化能 E_a 和指前因子 A , 并指明反应级数;

(2) 试求 $T = 300 \text{ K}$ 时, 反应进行 30 s 时反应物 A 的转化率; 并求需控制多高的反应温度, 才能使 30 s 时 A 的转化率为 50%?