

常州大学

2012 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 820 科目名称: 物理化学 满分: 150 分

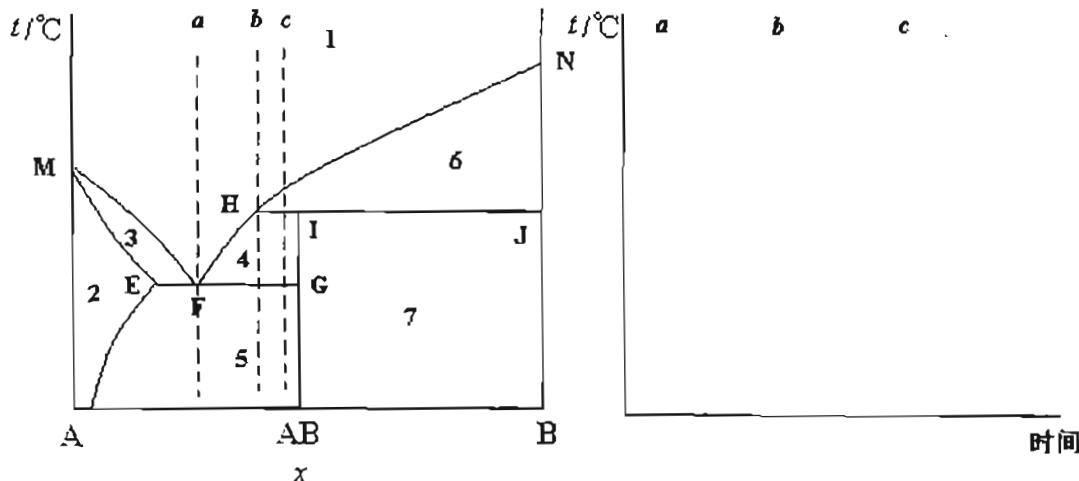
注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、简答题 (共 6 题, 每题 4 分, 共计 24 分)

1. 简述真实气体临界点处的性质。
2. 简述化学势的定义及化学势判据。
3. 对于乙苯脱氢制苯乙烯反应, 试利用化学平衡原理阐述温度和压力对乙苯平衡转化率的影响。
4. 强电解质溶液有哪些主要性质? 可以通过什么样的方法获得弱电解质的极限摩尔电导率?
5. 简述溶胶系统所具有的动力性质。
6. 试简述一级反应的主要动力学特征。

二、相图分析题 (共 1 题, 每题 12 分, 共计 12 分)

常压下, 由金属 A 和 B 二组分形成的合金系统相图如下:



(1) 请填下表:

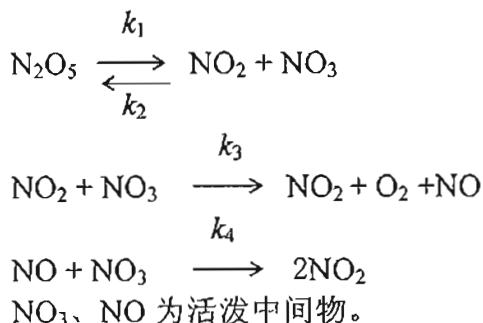
区域、点或线	1	2	4	7	点 N	线 EFG
平衡共存相态	①	③	⑤	⑦	⑨	⑪
自由度	②	④	⑥	⑧	⑩	⑫

(2) 分别绘出从 a 、 b 、 c 系统点冷却的步冷曲线。

(此题表格按序号写在答题纸上，步冷曲线按 a 、 b 、 c 绘制在答题纸上)

三、推导题 (共 1 题，每题 10 分，共计 10 分)

已知 N_2O_5 气相分解为 NO_2 和 O_2 的反应机理为：



试用稳态近似法证明 N_2O_5 的分解反应速率方程为： $-\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{2k_1 k_3}{k_2 + 2k_3} C_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 。

四、计算题 (共 8 题，每题 分，共计 104 分)

1. (15 分) 现有初态为 350.0 K、1013.25 kPa 的 1 mol 理想气体，经一绝热反抗恒定外压 506.625 kPa 过程膨胀至平衡。若 $C_{V,m} = 2.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ，试计算终态温度 T_2 及此过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔS 。

2. (9 分) 在 298.15 K 及 101.325 kPa 下，有 1 mol 过冷水蒸气凝结为同温同压下的水，试画出状态变化图，并求此过程的 ΔG 。已知 298.15 K 时水的饱和蒸气压为 3167 Pa，水蒸气视为理想气，且忽略压力变化对水的吉氏函数的影响。

3. (12 分) 化工精馏操作中涉及到气液平衡。现已知 298 K 时，液体 A 的蒸气压 p_A^* 为 37.33 kPa，液体 B 的蒸气压 p_B^* 为 22.66 kPa。当 A 与 B 等摩尔混合形成 2 mol 理想液态混合物时，测得液面上方蒸气压力为 28.53 kPa，求：

(1) 气液相中 A、B 的摩尔分数；

(2) 利用杠杆规则计算此时共存气相和液相的摩尔数 n_G 和 n_L 。

4. (18 分) 已知硫氢化铵分解反应 $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$ 的摩尔反应焓为 94.00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，且不随温度而变。当反应温度为 298.15 K 时，实验测得 $\text{NH}_4\text{HS}(s)$ 在抽空容器中分解平衡后，容器的压力为 60.795 kPa。试计算：

(1) 298.15 以及 308.15 K 时该分解反应的平衡常数 K^\ominus ；

(2) 308.15 K 当 $\text{NH}_4\text{HS}(s)$ 在抽空容器中分解平衡时容器中的压力；

(3) 若一开始将各为 0.600 mol 的 $\text{NH}_3(g)$ 和 $\text{H}_2\text{S}(g)$ 注入 20.00 L 的容器中，求在 308.15 K 反应达平衡时，生成的 $\text{NH}_4\text{HS}(s)$ 为若干摩尔。

5. (18 分) 研究电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(100 \text{ kPa}) \mid \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg(l)}$ 。已知电池电动势 E 与温度 T 的关系为: $E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}T/\text{K} - 2.900 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2$

- (1) 写出电极反应和电池反应 (表示为 1 mol 电子得失);
- (2) 计算 25 °C 时电池电动势 E 及电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p$;
- (3) 计算 25 °C 该电池反应的 Δ_rG_m 、 Δ_rS_m 及 Δ_rH_m ;
- (4) 计算 30 °C 电池恒温可逆放电 1mol F 时反应过程的 Q_r 。

6. (8 分) 水蒸气迅速冷却至 25 °C 时会发生过饱和现象。已知 25 °C 时水的表面张力为 $0.0715 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $984 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 当过饱和水蒸气压力为平衡蒸气压的 3.5 倍时, 试计算最初形成的水滴的半径为多少? 此种水滴含多少个水分子? (水的分子量取 18.02)。

7. (8 分) 用活性炭吸附 CHCl_3 , 符合 Langmuir 吸附等温式, 273 K 时的饱和吸附量为 $93.80 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。已知 273 K 当 CHCl_3 分压为 6.667 kPa 时的平衡吸附量为 $73.58 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试计算:

- (1) Langmuir 吸附等温式中的吸附平衡常数 b ;
- (2) 当 CHCl_3 分压为 13.375 kPa 时的平衡吸附量。

8. (16 分) 已知某反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 在一定温度范围内, 其速率常数与温度的关系式为:

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

- (1) 试求该反应的活化能 E_a 和指前因子 k_0 , 并指出其反应级数;
- (2) 当反应温度为 500 K 时, 试通过计算得到反应进行 30 s 时 A 的转化率;
- (3) 如果希望反应进行 30 s 时 A 的转化率为 50%, 则此时反应应控制在多高的温度下进行?