

试题编号：439

试题名称：物理化学

东南大学

二〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

请考生注意：试题解答请考生做在专用的“答题纸”上！做在其他答题纸上或试卷上的解答将被视为无效解答，不予评分。

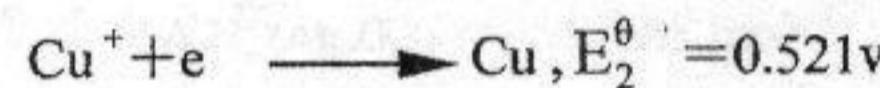
课程编号：439 课程名称：物理化学

一、选择填空题（40分）

1、用热泵为某建筑物供热，室内温度为25℃，室外温度为8℃，热泵在此温度间运行，每传递1kwh的热量，理论上须消耗_____功。

2、在临界温度 T_c 条件下，气体在临界点 C 处液化，在 T_c 条件下，饱和液体和饱和蒸汽的摩尔体积_____ (a) 相等 (b) 不相等 (c) 无法比较，该点的气液之间_____ (a) 有区别 (b) 无区别 (c) 无法比较。

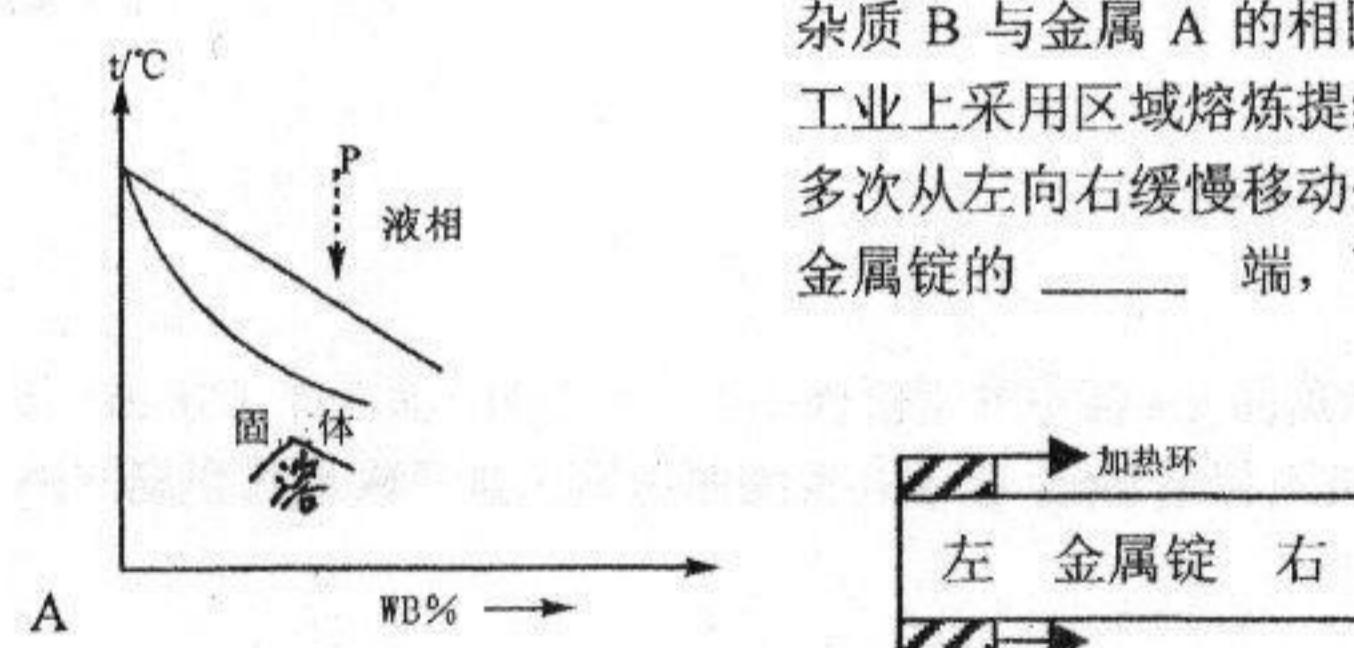
3、在298K时，已知 $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu}, E_1^\theta = 0.337\text{V}$



$$\text{则 } \text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+, E_3^\theta = \text{_____ V}$$

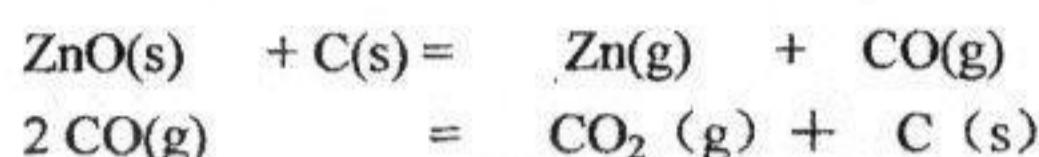
4、25℃时，0.01m的糖水的渗透压为 Π_1 ，0.01m的盐水渗透压为 Π_2 ，则 Π_1 和 Π_2 的关系为
 (a) $\Pi_1 = \Pi_2$ (b) $\Pi_1 > \Pi_2$ (c) $\Pi_1 < \Pi_2$ (d) 无法比较

5、



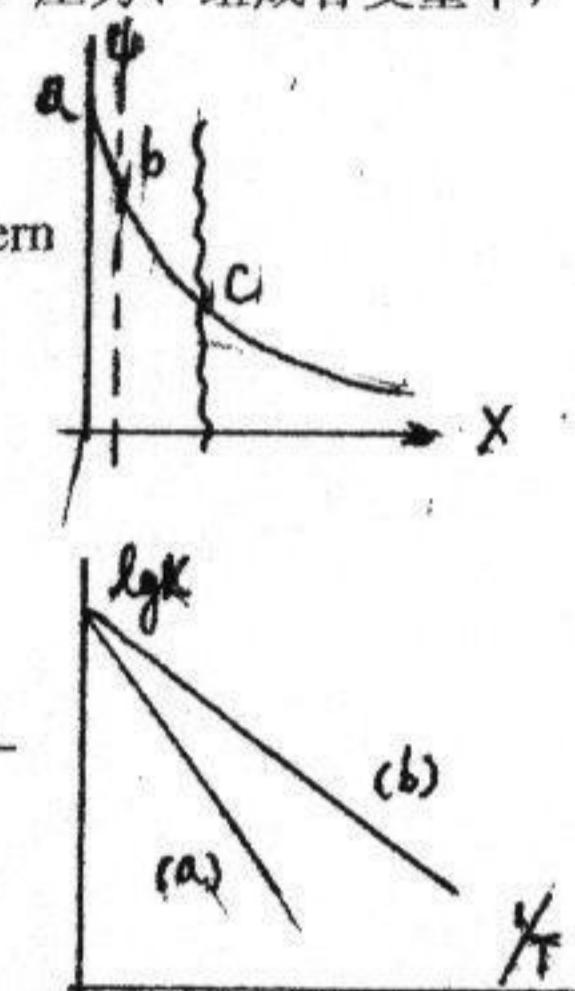
杂质 B 与金属 A 的相图如左（部分互溶固熔体类型），工业上采用区域熔炼提纯法，在金属锭外用移动加热环，多次从左向右缓慢移动使其提纯，此时杂质 B 应富集在金属锭的 _____ 端，而 _____ 端获得纯金属 A

6、将碳与固体 ZnO 放入一抽空容器中，达到化学平衡



此时平衡系统自由度 $F = \underline{\hspace{2cm}}$ ，这表明在描述平衡系统的温度、压力、组成各变量中，只有 $\underline{\hspace{2cm}}$ 个可以独立变化。

7、固体界面双层结构的 stern 模型如图，a 点为热力学电位 (ϕ_0)，则 stern 电位为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 点，滑移面电位 (ξ 电位) 为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 点。



8、设物质 A 可发生二个平行的一级反应，(a) $A \xrightarrow{k_a} B + C$ ，
(b) $A \xrightarrow{k_b} D + E$ ，B 和 C 为需要的产品，而 D 和 E 是不需要的，设二反应的频率因子相等且与温度无关，其 $\lg K - \frac{1}{T}$ 图如右，则
(1) 二个反应中哪个反应活化能高 $\underline{\hspace{2cm}}$ (2) 在相同温度下哪个反应速度大 $\underline{\hspace{2cm}}$ (3) 升高温度对反应 $\underline{\hspace{2cm}}$ 更有利？

9、某工艺需在氧化铝瓷体上镀银加工，已知在 1000°C 下，相应的界面张力为 $\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ ， $\gamma(\text{Ag}, \text{l}) = 0.92 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ ， $\gamma(\text{Ag}, \text{l}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = 1.77 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ ，试根据铺展系数或润湿角条件，判断在上述条件下，液态银能否润湿氧化铝瓷件？ $\underline{\hspace{2cm}}$

10、在稀砷酸溶液中通入过量的 H_2S 制备 As_2S_3 ，请写出其胶团结构式 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，该溶胶的电泳方向朝向 $\underline{\hspace{2cm}}$ 极，在 NaCl 和 MgSO_4 两种电解质中 $\underline{\hspace{2cm}}$ 对硫化砷溶胶的聚沉能力更强。

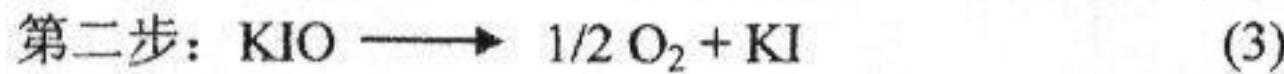
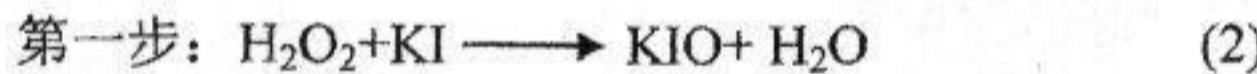
二、证明题 (30 分)

1、一个理想的二元溶液中， $G_{A,m} = G_{A,m}(T, P, X_A)$ ，求证组分 A 的偏摩尔自由焓与温度、压力。

浓度有下列关系式： $dG_{A,m} = -S_{A,m}dT + V_{A,m}dp + \frac{n_B}{n_A + n_B} RT dn_A - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B$

2、 H_2O_2 在水溶液中分解反应如下： $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1)

以 KI 为催化剂时，此分解反应分以下二步进行，



第一步反应比第二步慢得多，温度、压力一定时，分解反应产生的氧气体积在 t 时为 V ，反应终了时为 V_∞ ，试证明： $K = \frac{2303}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$

K 为总反应 (1) 的速度常数，此条件下 O_2 可视为理想气体，KI 为催化剂，在反应中其浓度可视为常数。

三、计算题：(80 分)

1、298K, P⁰ 时金刚石和石墨的热力学数据如下

物质	s_m^θ (298K)/J·K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\theta$ /kJmol ⁻¹	ρ /kgm ⁻³
金刚石	2.45	-395.40	3.513×10^3
石墨	5.71	-393.51	2.26×10^3

求 (1) 在 298K, P⁰ 时 C (石墨) → C (金刚石) 的 $\Delta r G_m^\theta$?

并判断在此条件下何者稳定?

(2) 在 298K 时, 要使石墨变成金刚石, 请估算需加多大压力?

C 的 mol 质量为 0.012kg mol⁻¹, 且设定在此压力变化区间内 $\Delta r V_m$ 为常量)

2、有人提出 10.10Mpa, 100℃的液态 Na (1) 做原子反应堆的液体冷却剂, 试根据克拉佩龙方程式判断金属钠在该条件下是否为液态。

已知: 钠在 101.32Kpa 的压力下熔点为 97.6℃, 摩尔熔化焓 $\Delta_{fus} H_m = 3.05\text{KJmol}^{-1}$, 固体和液体钠的摩尔体积分别为 $24.16 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ 和 $24.76 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$

3、已知 Fe₂N 的分解反应在真空中进行时, 试验得到如下数据:

$$T_1=625\text{K} \text{ 时, } K_1=1.42 \times 10^{-8} \quad \ln K_1=-18.06$$

$$T_2=770\text{K} \text{ 时, } K_2=4.73 \times 10^{-7} \quad \ln K_2=-14.57$$

求 (1) Fe₂N 分解反应的活化能?

(2) 求上述分解反应在 625—770K 区间分解速度常数 K 与 T 的函数关系式。

4、已知 25℃时电极 OH⁻ | Ag₂O(s) | Ag, 及 OH⁻, H₂O | O₂ 的标准电极电势分别为 0.344v 和 0.401v, Ag₂O 的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\theta(Ag_2O,s) = -30.56\text{KJmol}^{-1}$, 且不随温度的改变而改变, 空气的压力为 101.325Kpa, 其中 O₂ 的摩尔分数为 0.21, 试求 Ag₂O (s) 在空气中发生明显分解反应的温度为多少?

5、473.2K 时测定氧在某催化剂上的吸附作用, 当平衡压力 $P_1=101.32\text{Kpa}$ 和 $P_2=1013.2\text{Kpa}$ 时, 每千克催化剂吸附氧气的量分别为 2.50 和 4.20dm³(已折算成标准状态), 设该吸附作用服从 langmuir 等温式, 计算当 O₂ 的吸附量为饱和值的一半时, 平衡压力为多少? 该催化剂对 O₂ 饱和吸附量为多少?

6、在 325 ℃, X (Hg) = 0.497 的铊汞齐中的 Hg 的蒸汽压是纯汞的 43.3%, 求 Hg 的活度。若在相同温度及压力下自无限多的此汞齐中将 1mol 汞移入纯汞中, 计算此过程的 ΔG_m 。