

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

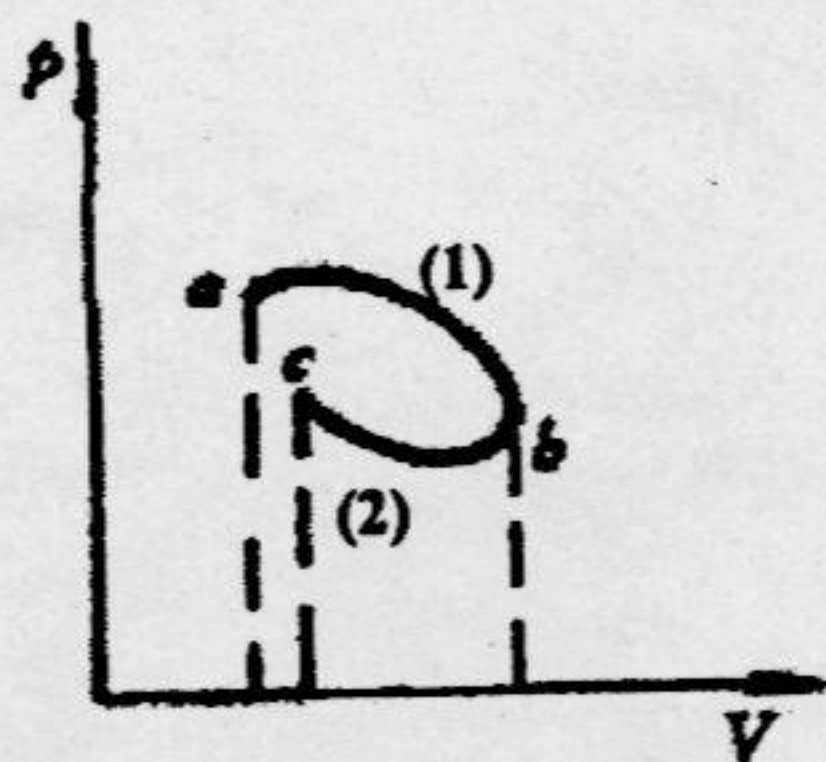
(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 1 页 共 4 页

一、(24 分)

1. 气体 A 的临界温度高于气体 B 的临界温度, 则气体 A 比气体 B ____ 液化。(难, 易)
2. 某实际气体的温度低于其波义耳温度, 在压力较小时 pV ____ nRT 。(>, =, <)
3. 对于封闭系统, 在恒压和只做体积功的条件下 $Q_p = \Delta H$, 由于焓是状态函数, 所以 Q_p 也是状态函数。____ (对, 错)
4. 如图所示, 一过程沿路径 (1) 由 a 膨胀到 b, 然后沿路径 (2) 由 b 压缩到 c, 试在图上用阴影表示出整个过程所做的功。



5. 系统经一个绝热不可逆过程从初态到达终态其 ΔS ____ 0。(>, =, <)
6. 理想稀溶液中溶剂 A 的化学势表达式为 $\mu_A =$ ____。
7. 在式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 中, $\Delta_r G_m^\ominus$ 是化学反应达到平衡时的摩尔吉氏函数的变化值。____ (对, 错)
8. 在水中加入少量肥皂, 所得溶液的表面张力 ____ 同温度下纯水的表面张力。(>, =, <)
9. 表面张力在数值上等于恒温恒压条件下系统增加单位表面积时环境对系统所做的可逆非体积功。____ (对, 错)
10. 当温度趋于 0K 时, 子配分函数 q_0 的值趋于 ____。
11. 随着粒子数增大, $\ln \Omega_{\max}$ 与 $\ln \Omega$ 的差别越来越 ____。(大, 小)
12. 某化合物能与水作用, 若它的初浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 1 小时后降为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 2 小时后降为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则此反应的反应级数为 ____。
13. 反应 $A + 3B \longrightarrow 2Y$ 的速率方程为 $-dc_A/dt = k_A c_A c_B^2$, 当 $c_{A0}/c_{B0} = 1/3$ 时可简化为 $-dc_A/dt = k' c_A^3$, 则 $k' =$ ____ k_A 。
14. 电解质溶液是靠离子的定向迁移和电极反应导电。____ (对, 错)
15. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, p_1) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}, p_2) | \text{Pt}$ 的电池反应可写成:

$$\text{H}_2(\text{g}, p_1) + \text{Cl}_2(\text{g}, p_2) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{aq}), \quad E_1$$
 或

$$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}, p_1) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}, p_2) \longrightarrow \text{HCl}(\text{aq}), \quad E_2$$
 则电池反应的电势 E_1 与 E_2 的关系为 ____。

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 2 页 共 4

16、一原电池的电池反应为 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2(p^\ominus) = \text{Br}_2(l) + 2\text{Cl}^-$, 则此原电池的表示式

二、(15 分)

(1) 25°C 时 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus = -1411.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

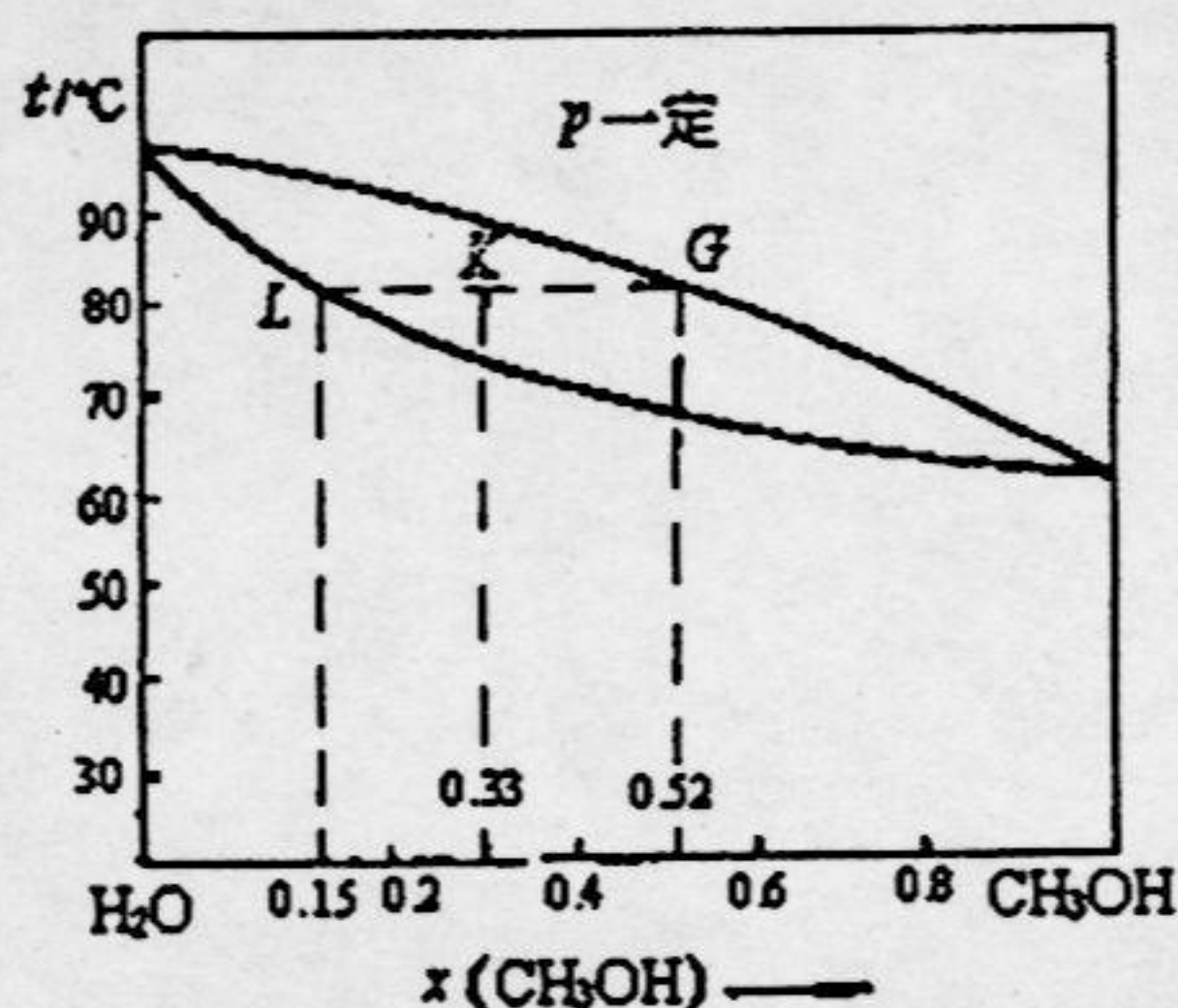
(2) 已知 25°C 时乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甲醚 $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus [(\text{CH}_3)_2\text{O}, \text{g}] = -184.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求二甲醚的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus [(\text{CH}_3)_2\text{O}, \text{g}]$ 。

三、(13 分)

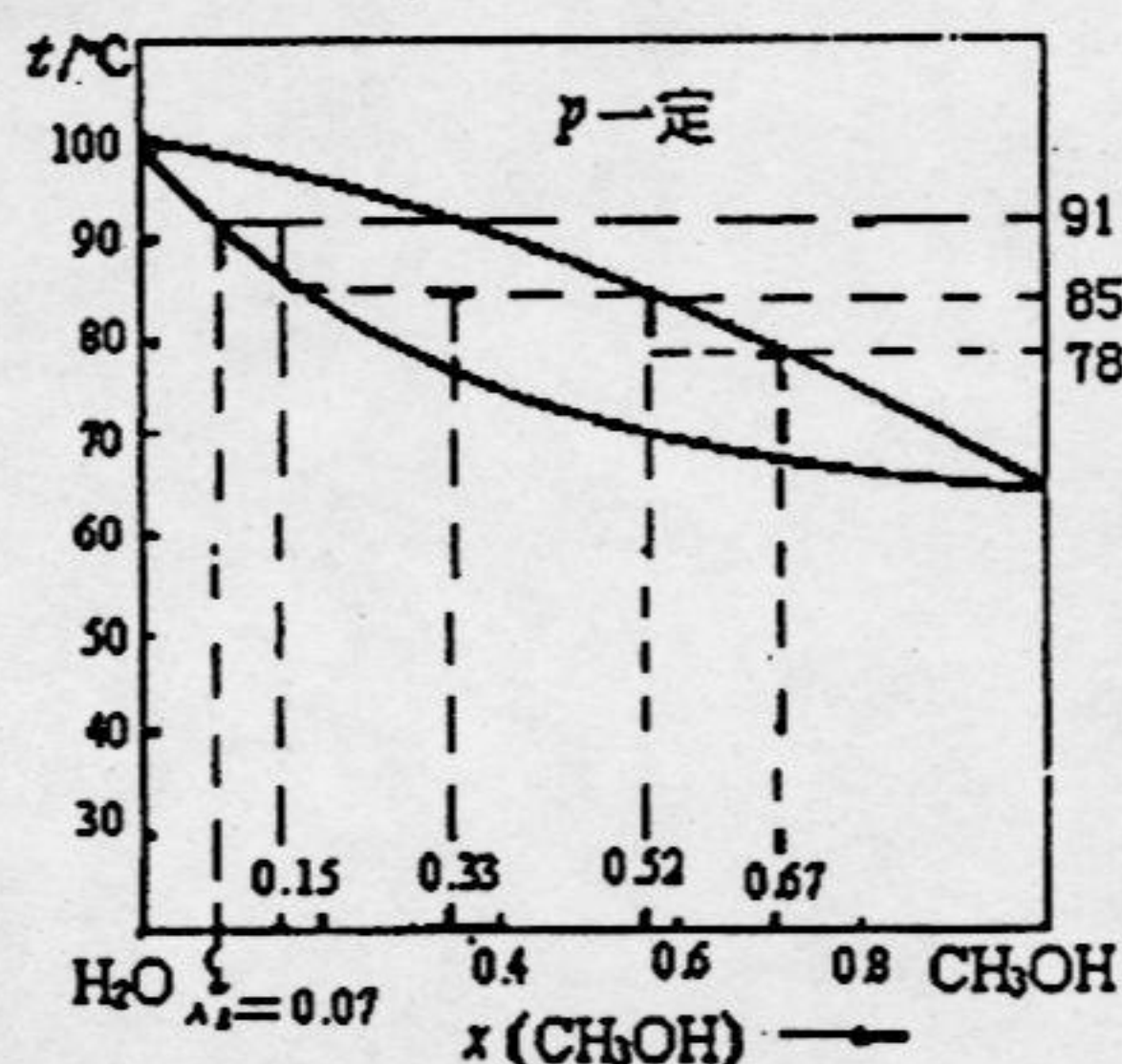
由 4 mol A 和 2 mol B 形成的理想气体混合物, 从 300 K 、 600 kPa 的初态, 绝热可逆膨胀至 100 kPa 的终态。试求终态温度及总的熵变 ΔS 。已知 A 和 B 气定容摩尔热容分别为 $1.5R$ 和 $2.5R$ 。

四、(12 分)

根据图(a)和图(b)回答下列问题



图(a)



图(b)

- 指出图(a)中, K 点所代表的系统的总组成____、平衡液相组成____、平衡气相的组成____。
- 将组成 $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.33$ 的溶液进行一次简单蒸馏 (即加热到 85°C 停止蒸馏) 则馏出液的组成为____、残液的组成为____、通过这样一次蒸馏能否将甲醇与水完全分开? _____

华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 3 页 共 4 页

- (3) 将(2)所得的馏出液再重新加热到 78°C , 问所得的馏出液的组成是多少? _____
与(2)中所得的馏出液相比甲醇含量是高了还是低了? _____
- (4) 将(2)所得的残液再次加热到 91°C , 则所得的残液的组成为_____, 与(2)中所得的残液相比甲醇含量是高了还是低了? _____
- (5) 欲将甲醇水溶液的组分完全分离, 应采取什么分离操作? _____

五、(16 分)

对于 Sn-Mg 固相完全不互溶并且生成化合物的系统, 由冷却曲线得到下表中的实验数据 (x 为摩尔分数):

液态混合物组成 $x(\text{Mg})$	冷却曲线转折点 温度 $t/^{\circ}\text{C}$	冷却曲线水平 段温度 $t/^{\circ}\text{C}$
0		250
0.10	200	200
0.40	600	200
0.67	800	800
0.80	610	580
0.90	610	580
1.00		650

- 试根据此实验数据画出该系统液固平衡相图的大致形状;
- 写出生成的化合物的分子式;
- 在相图上标明各相区的相态。

六、(13 分)

催化反应 $\text{A}(\text{g}) = \text{Y}(\text{g}) + \text{Z}(\text{g})$ 在 633 K 时进行, 已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}$, S_m^{\ominus} 和 298 K 至 633 K 之间的平均 $\bar{C}_{p,m,B}$

物 质	A(g)	Y(g)	Z(g)
$\Delta_f H_m^{\ominus} (298\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-235.3	52.28	-241.84
$S_m^{\ominus} (298\text{ K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	282.0	219.56	188.74
$\bar{C}_{p,m,B}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	94.67	60.11	40.04

- 试求反应在 633 K 时的标准平衡常数 K^{\ominus} ;
- 随温度升高该反应的 K^{\ominus} 是增大还是减小?

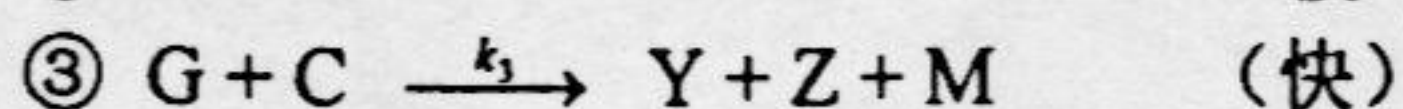
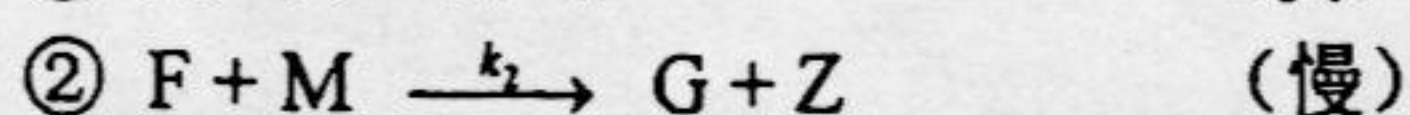
华东理工大学二〇〇四年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 4 页 共 4 页

七、(24 分)

1、已知反应 $A + B + C \xrightarrow{M} Y + 2Z$, M 为催化剂, 其反应机理为:试求: (1) Y 的生成速率 $\frac{dc_Y}{dt}$;(2) 复合反应的活化能 E 与各步反应活化能 E_1, E_1, E_2 的关系。2、乙醛在 518°C 时的分解反应 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 为二级反应, 已知反应时间 t 与恒容条件下系统总压的关系如下:

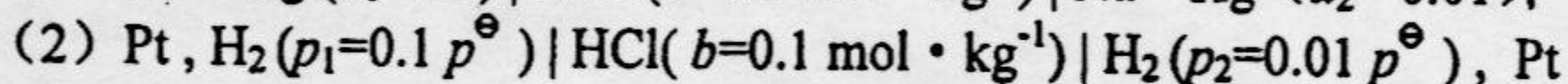
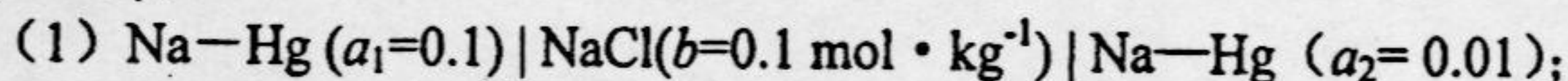
t/s	0	42	105	242	1440
p_t/kPa	48.4	53.0	58.3	66.5	86.1

试求该反应的速率系数与半衰期。 $t=0$ 时只有 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$ 。

八 (9 分)

雾的粒子质量约为 $1 \times 10^{-12} \text{ g}$, 试求 20°C 时其饱和蒸气压与平面水的饱和蒸气压之比。已知 20°C 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $0.9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 摩尔质量为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

九、(24 分)

1、计算下列浓差电池(1)的电池反应的电势 $E(298 \text{ K})$ 及浓差电池(2)的电池反应的电势 $E(350 \text{ K})$:2、德拜-休克尔极限公式 $\ln \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I}$ 的适用条件是什么? 试用该公式计算 25°C 时 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液的离子平均活度因子。溶剂为水, 25°C 时 $A=1.1709 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$ 。