

华东理工大学二〇〇六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. 一化学反应在烧杯中进行, 放热为 Q_1 , 焓变为 ΔH_1 。若在电池中可逆进行, 放热为 Q_2 , 焓变为 ΔH_2 。 Q_1 与 Q_2 是否相等? _____ (是, 否), ΔH_1 与 ΔH_2 是否相等? (是, 否)
2. 一定量的理想气体经绝热可逆过程从初态的 p_1, V_1 变化到终态的 p_2, V_2 , 则初终状态压力、体积之间的关系为 _____。
3. 对于 1 mol 单原子分子理想气体, 其 $(\partial H / \partial T)_V =$ _____ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
4. 石灰石在一容器中热分解并且达到平衡, 该平衡系统的自由度 $f =$ _____。
(先写出算式, 再进行计算)
5. 试写出理想气体混合物中组分 i 化学势的表示式: _____。
6. 多组分系统的广延性质 X 与各组分偏摩尔量 X_i 之间的关系为 _____。
7. 对于理想气体化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 其 $K_p = K_n \left[\frac{p}{\sum_B n_B^{\text{eq}}} \right]^{\sum_B \nu_B}$ 。可见, 若将乙苯脱氢制苯乙烯的反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 视为理想气体反应, 则在原料气中掺入水蒸气将使苯乙烯的产率 _____。(提高、降低、不变)
8. 当参加化学反应各物质的标准状态压力 p^\ominus 取不同数值时, 化学反应的 $\Delta_r G_m$ _____。(变化、不变、不一定)
9. 某化合物能与水作用, 若它的初浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 经 1 小时降为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 经 2 小时降为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则此反应为 _____ 级反应。
10. 有少数气体, 例如 $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 等, 它们的光谱熵要比量热熵 _____ (大, 小), 这是因为 _____。

华东理工大学二〇〇六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 页

11. 对于独立的离域子系统, 当温度不太低, 密度不太高, 子的质量不太小时, 每个能级的简并度 g_j 与该能级上的离子数 N_j 之间的关系为 g_j _____ N_j 。 ($>$, $=$, $<$)
12. 电解质 $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ 作为整体的活度 a_B 、离子平均活度 a_{\pm} 、正负离子的活度 $a_{b,+}$ 、 $a_{b,-}$ 之间的关系为 _____。

二、(15 分)

1 mol 单原子理想气体, 由 0.2 MPa 、 11.2 dm^3 的初态, 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆途径压缩到 0.4 MPa 。试求该过程热力学能的变化 ΔU 、焓的变化 ΔH 、熵变 ΔS 以及所做的体积功 W 。

三、(20 分)

滑冰时冰刀能引起冰融化产生液态水, 就像给冰刀涂润滑剂一样使冰上运动成为可能。试用下列数据估算, 运动员体重达多少公斤才会因冰刀向冰面施压导致冰融化, 并对计算结果作出进一步的评论。

设冰的温度为 -1°C ; 与冰接触的冰刀宽 3 mm , 长 20 cm 。冰的摩尔体积比水的摩尔体积大 9% (设不随压力和温度变化)。冰的熔化热 $\Delta_{\text{熔化}} H^\circ = 6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (设不随压力和温度变化)。

四、(23 分)

1. 某温度时, 质量分数 $w_B = 0.0300$ 的乙醇水溶液的蒸气总压为 101.325 kPa , 纯水的饱和蒸气压为 91.3 kPa 。试求 $x_B' = 0.0200$ 的乙醇水溶液的蒸气总压和气相组成。

设两溶液均可视为理想稀溶液, 水(A)和乙醇(B)的摩尔质量分别为:

$$M_A = 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_B = 46.07 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

华东理工大学二〇〇六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)

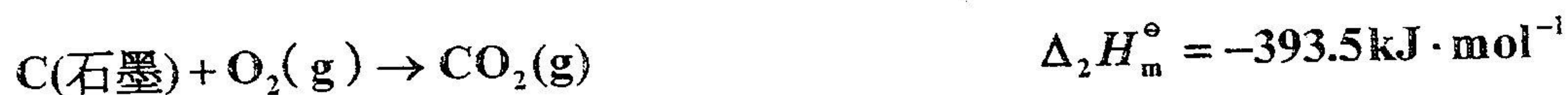
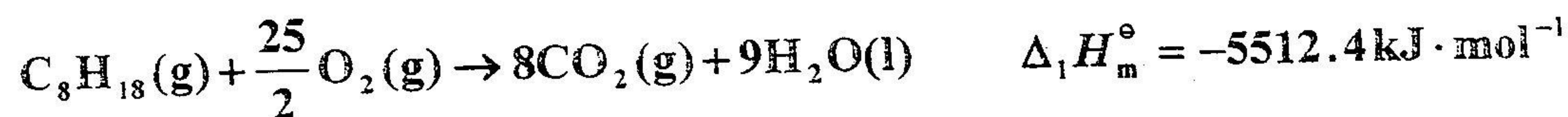
考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 3 页 共 4 页

2. 25℃时, $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ 与 $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{B})$ 组成溶液, 当液相组成 $x_{\text{B}} = 0.1791$ 时, 平衡气相总压 $p = 21.30 \text{ kPa}$ 、组成 $y_{\text{B}} = 0.8782$, 已知 B 的饱和蒸气压 $p_{\text{B}}^* = 30.61 \text{ kPa}$, $K_{\text{Hx,B}} = 185 \text{ kPa}$ 。试求 γ_{B} 和 $\gamma_{\text{x,B}}$, 该系统是正偏差还是负偏差? 设蒸气为理想气体。

五、(18 分)

已知 298 K 时下列反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 分别为:



$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和石墨的 S_m° 分别为: 463.7, 130.6, 5.694 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设气体均为理想气体。

- (1) 试求 298 K 下, 由单质生成 1 mol $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ 的 K° 。
- (2) 升高温度对提高产率是否有利? 为什么?
- (3) 若生成 $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ 的反应在 298 K 和 101325 Pa 下进行, 平衡气相混合物中 $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ 的摩尔分数能否达到 0.1?

六、(18 分)

400℃时, 反应 $\text{NO}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 可以进行完全, 其速率方程为

$-\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = kc_{\text{NO}_2}^2$ 。速率系数 k 与温度 T 的关系为:

$$\lg[k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] = -\frac{25.60 \times 10^3}{4.576(T/\text{K})} + 8.8$$

华东理工大学二〇〇六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

(1) 试求此反应的活化能和 400℃ 的速率系数;

(2) 在 400℃ 时将压力为 26.7 kPa 的 NO_2 通入反应器并发生上述反应, 试求总压达到 32.0 kPa 所需要的时间。设气体服从理想气体状态方程。

七、(12 分)

低压下气体的平动熵可用萨古—泰洛德方程计算:

$$S_t = \frac{5Nk}{2} + Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N}$$

已知 HCl 的摩尔质量为 $36.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 阿伏加德罗常数 $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 玻耳兹曼常数 $k = 13.81 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 0.6626 \times 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。试求 HCl 在 25℃ 时的标准摩尔平动熵 $S_{m,t}^\circ$ 。

八、(20 分)

已知 25℃ 时电池 $-\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s), Ag} (+)$ 的电池反应的电势为 1.1566 V, $E^\circ \{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}\} = -0.7620 \text{ V}$, $E^\circ \{\text{Cl}^- | \text{AgCl(s), Ag}\} = 0.22216 \text{ V}$ 。

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应。

(2) 求 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 溶液的离子平均活度 a_\pm , 离子平均活度因子 γ_\pm 以及 ZnCl_2 作为整体的活度 a_{ZnCl_2} 。

(3) 若有 1 mol Zn 进行电池反应, 电池最多可输出多少电功?

(4) 已知 AgCl 的溶度积 $K_{sp} = 1.75 \times 10^{-10}$, 试求 $E^\circ \{\text{Ag}^+ | \text{Ag}\}$ 。