

哈 尔 滨 工 业 大 学

二〇〇〇年研究生考试试题

考试科目:物理化学 报考专业:应用化学、环境工程、材料物理与化学等专业
答题请写到答题纸上

一、填空(10分)

1. 已知 1 000 K 时, 反应 $\frac{1}{2}\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ 的 $K_1^\ominus = 1.318$,
 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的 $K_2^\ominus = 22.37 \times 10^{40}$, $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$
的 $K_3^\ominus = (\quad)$ 。
2. 偏摩尔熵的定义式为()。
3. 甲醇-乙醇, 乙醇-水, 水-盐酸三组溶液中, 可看成理想溶液的是
() 溶液。
4. 克拉珀龙-克劳修斯方程的适用条件为()。
5. 习惯上, 人们把那些加入()就能显著()溶液表面张力的物质, 称为()。
6. 在典型的复杂反应中, 平行反应的速率控制步骤为(), 连续反应的速率控制步骤为()。
7. 反应 $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{KCNS} + \text{BaSO}_4 \downarrow$, 在 $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ 过量的情况下, 生成 BaSO_4 溶胶, 胶粒电性为(), 胶团的结构式为()。

二、选择填空(本题 10 分)

1. 当理想气体反抗一定的压力作绝热膨胀时, 则()。
(1) 内能总是减少 (2) 内能总是增加
(3) 焓总是增加 (4) 焓总是不变
2. 电导测定在实验室或实际生产中被广泛应用, 但下列题中哪个却是不能通过电导测定得以解决的? ()。
(1) 求难熔盐的溶解度 (2) 求弱电解质的电离度
(3) 求平均活度系数 (4) 测电解质溶液的浓度
3. 对物理吸附, 下面哪一条描述不正确? ()

- (1) 吸附力为范德华力,一般不具选择性
- (2) 吸附层可以是单分子层或多分子层
- (3) 吸附热较小
- (4) 吸附速率较低

4. 设有理想气体 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ 在温度 T , 体积 V 的容器中, 三个组分的分压分别为 p_A, p_B, p_C 时达到平衡, 如果在 T, V 恒定时, 注入 n_d 摩尔的惰性组分 $D(g)$ 则平衡将()。

- (1) 向右移动
- (2) 向左移动
- (3) 不移动
- (4) 不能确定

5. 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 糖水的渗透压力为 Π_1 , $0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 食盐水的渗透压为 Π_2 , 则()。

- (1) $\Pi_1 > \Pi_2$
- (2) $\Pi_1 = \Pi_2$
- (3) $\Pi_1 < \Pi_2$
- (4) 无法比较

6. 活化能的物理意义是什么? 温度对活化能有无影响? 在催化反应中, 催化剂的存在对活化能有无影响? 说明理由。

7. 胶体体系的主要特征是什么? 胶体体系能在一定程度上稳定存在的主要原因是什么?

三、回答下列问题(本题 23 分)

1. 一个体系经绝热可逆过程由始态 A 变至终态 B, 是否可以经绝热不可逆过程, 由 B 返回至 A 态, 为什么?

2. 反应的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 有何不同?

3. 用学到的物理化学知识解释下面现象的基本原理。

(1) 人工降雨

(2) 喷洒农药时, 为何常常要在药液中加入表面活性剂?

4. 用盐桥清除液体接界电势的原理是什么?

5. 催化反应与非催化反应相比, 催化反应有哪些特点? 催化剂能加速反应的本质是什么?

6. 在稀溶液中, 沸点升高, 凝固点下降和渗透压现象等依数性质出于同一原因, 这个原因是什么? 能否把它们计算公式用同一式子联系起来。

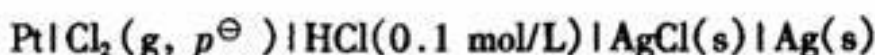
7. 写出由 KI 和过量 AgNO_3 制备 AgI 憎液溶胶的胶团结构, 并指明胶核、胶粒、紧密层、扩散层。

四、氯化钾和氯钽酸钾形成稳定化合物 $\text{KCl}\cdot\text{K}_2\text{TaCl}_7$, 其熔点为 $758\text{ }^\circ\text{C}$,

在 KCl 的摩尔分数为 0.2 和 0.8 时分别与 KCl 和 K_2TaCl_7 形成两个低共熔体, 其熔点均为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, KCl 熔点为 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$, K_2TaCl_7 熔点为 $726\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试回答:

- (1) 绘出 KCl 和 K_2TaCl_7 体系相图(示意图);
- (2) 标明相图各区的相态;
- (3) 应用相律说明该体系的低共熔点的自由度数。(本题 7 分)

五、对下面电池



已知: $\text{AgCl}(\text{s})$ 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的标准生成焓是 $-126.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$\text{Ag}(\text{s})$ 、 $\text{AgCl}(\text{s})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的标准熵分别为 42.66 , 96.01 , $222.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试计算 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时

- (1) 要求写出电极反应、电池反应;
- (2) 电池的电动势 E^{\ominus} ;
- (3) 电池可逆操作时, 分解 $1\text{ mol AgCl}(\text{s})$ 的热效应;
- (4) 电池电动势的温度系数;
- (5) $\text{AgCl}(\text{s})$ 的分解压。(本题 15 分)

六、 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 的分解反应为 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, 其反应速率常数 $k = 4.8 \times 10^{-4}\text{ 秒}^{-1}$ 。

- (1) 求该反应的半衰期。
- (2) 若初始压力为 50 kPa , 问 10 分钟后总压力为多少?(本题 10 分)

七、已知硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{l})$, 在正常沸点 483 K 时的摩尔蒸发焓为 $40.75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求:

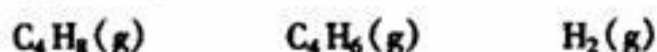
(1) 1 mol 硝基苯在 483 K , 101.325 kPa 等温等压完全汽化过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

(2) 1 mol 硝基苯在 483 K , 130 kPa 下, 等温等压完全汽化过程的 ΔG , 并判断该过程能否自动进行?(本题 10 分)

八、将丁烯脱氢制取丁二烯的反应如下:



各物质在 298 K 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 和 S_m^{\ominus} 的数值如下:



$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-0.125	110.06	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	305.3	278.5	130.6

(1) 计算该反应 298 K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(2) 计算该反应 298 K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 。

(3) 计算该反应 830 K 的 K^\ominus (假定此反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化)。

(4) 为提高丁烯的转化率,在反应时加入惰性气体水蒸气。若反应开始时丁烯与水蒸气的物质的量之比为 1:15,反应在 830 K, 202.65 kPa 的条件下进行, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ 的平衡转化率为多少? (本题 15 分)