此卷可用没有存储功能的计算器

哈尔滨工业大学

二 OO 六年硕士研究生考试试题

考试科目：物理化学

考试科目代码：[428]

拟考专业：化学工程与技术、无机化学、材料物理与化学

考生注意：答案务必写在答题纸上，并标明题号。答在试题上无效。

题号													总　分
分数													150 分

一、填空题（30 分）

1. 在 25℃的标准状态下 $C_2H_6(g)$的 $\Delta_c H_m^0 - \Delta_c U_m^0 =$ (1)。

2. 任一不做非体积功之化学反应的 $\left(\frac{\partial \Delta_r S_m}{\partial T}\right)_p = 0$ 的条件是 (2)

3. 过饱和溶液中溶剂的化学势比纯溶剂的化学势 (3)

4. 25℃时，0.1 mol·kg^{-1} 糖水渗透压为 π_1，0.1 mol·kg^{-1} 食盐水渗透压为 π_2，则 π_1 与 π_2 的关系为 (4)。

5. 液态完全互溶的两组分 A、B 组成的气液平衡系统中，在外压一定下，该气液平衡系统中加入组分 B(l)后，系统的沸点下降，则该组分在平衡气相中的组成 y_B (5) 它在液相中的组成 x_B。

6. 乙烯转化反应：$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ 为一级反应。1073K 时，在 10 小时内有 50%的乙烯分解。已知该反应的活化能 E_a=250.8kJ•mol^{-1}。则该反应在 1573K，C_2H_4 转化 50%需要 (6) 小时，速率常数为 (7) s^{-1}

7. 恒熵恒压、不作非体积功的封闭系统中，热力学函数 (8) 的变化为 (9) 时体系达到平衡。

8. 催化剂能极大提高反应速率的原因为 (10)。

9. 在 25℃时 A、B 和 C 彼此不发生化学反应，三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡，则该体系的自由度数 f 为 (11)。

10. 浓度为 0.001mol·kg^{-1} 的 $K_3[Fe(CN)_6]$离子强度 I= (12)，用德拜-休格尔极限公式可得其离子平均活度系数为 $\gamma_\pm$= (13)

11. 298K 气相反应 $CO(g) + 1/2\ O_2(g) = CO_2(g)$，则该反应的 $\Delta_r G_m$ (14) $\Delta_r F_m$。

12. 27℃，p^0 时，某氧化还原反应在一般容器中进行，放热 60000 J；在同样条件下，若通过可逆电池完成上述反应，则吸热 6000 J。该化学反应的 $\Delta_r S$ 应等于 (15) 。

二、选择题（单选或多选）（20 分）

1. 重结晶制取纯盐的过程中，析出的 NaCl 固体的化学势比母液中 NaCl 的化学势 (1) 。

A. 高　　B. 低　　C. 相等　　D. 不可比较

2. 小晶体与同一种大块晶体相比较，下列说法哪一个不正确 (2) 。

A. 微小晶体的饱和蒸汽压大　　B. 微小晶体的表面张力未变

C. 微小晶体的溶解度小　　D. 微小晶体的熔点较低

3. 下列电解质溶液中，离子平均活度系数最小的是(设浓度都为 0.01mol·kg^{-1}) (3) 。

A. $ZnSO_4$　　B. $CaCl_2$　　C. KCl　　D. $LaCl_3$

4. 不属于溶胶动力学性质的是 (4) 。

A. 电泳　　B. 扩散　　C. 布朗运动　　D. 沉降平衡

5. 利用反应 A ⇌ B (1)；B → C (2) 合成物质 B，若提高温度对提高产物 B 的产率有利，则表明活化能 (5) 。

A. $E_{-1}>E_1$　$E_{-1}>E_2$　　B. $E_1>E_{-1}$　$E_1>E_2$

C. $E_1<E_{-1}$　$E_1>E_2$　　D. $E_2>E_1$　$E_2>E_{-1}$

6. 电导测定在实验室或实际生产上得到广泛应用，但下列问题中 (6) 却是不能通过电导测定得到解决的。

A. 求难溶盐的溶解度　　B. 求弱电解质的电离度

C. 求离子的平均活度系数　　D. 测定电解质溶液的浓度

7. 下列各量中，(7) 为偏摩尔量，(8) 为化学势。

A. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$　　B. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$　　C. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$　　D. $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$

8. 某反应物反应掉 7/8 所需的时间是它反应掉 3/4 所需时间的 1.5 倍，则其反应级数为 (9) 。

A. 零级　　B. 一级　　C. 二级　　D. 三级

9. 下述过程中，熵值不变的过程有 (10) 。

A. 可逆过程　　B. 可逆循环过程　　C. 不可逆循环过程　　D. 绝热不可逆过程

三、简答题 (20 分)

1. 化学反应能够正向进行的判据是 Δ，G<0，所以，对于 Δ，G<0 的反应在无外界影响的条件下均能够反应完全。判断这句话是否正确，并说明原因。

2. 反应 $Pb(C_2H_5)_4 = Pb + 4\,C_2H_5$ 是否可能为基元反应?为什么?

3. 加明矾为什么会使浑浊的水澄清？

4. 有两个同样量的小水滴，一滴灌在玻璃毛细管中，该水滴能很好地润湿管壁，而另一水滴放在荷叶上，若两者均放在一定温度的大气中，最先蒸发掉的是哪个水滴?为什么?

四、计算题（共 58 分）

1. (16 分) 1 mol 氦气由始态 273K、p^0，经历以下可逆变化至终态：(1) 恒容下压力加倍；(2)绝热可逆膨胀至压力减半。假定氦气为理想气体，试计算上述过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG 和 ΔF。（已知 273K、p^0 下，该气体的摩尔熵为 $100 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$）

2. (14 分) 原电池 $Ag|AgI(s)|KI(1 mol\cdot kg^{-1}, \gamma_\pm=0.65) \| AgNO_3(0.001 mol\cdot kg^{-1}, \gamma_\pm=0.95)|Ag(s)$ 在 298K 时测得其电动势为 0.72V。

（1）写出电极反应和电池反应；

（2）求 AgI 的溶度积；

（3）若 298K 附近电池电动势与温度的关系是：$E/mV=68.04+0.312\,(T/K-298.2)$ 该电池反应所作的可逆电功和可逆热为多少?

3. (8 分) 某一级反应,在 298K 及 308K 时的速率常数分别为 $3.19\times10^{-3}\,s^{-1}$ 和 $9.68\times10^{-3}\,s^{-1}$,试计算该反应的活化能和表观频率因子。

4. (12 分) 35.17℃时，纯 CH_3COCH_3(A)和纯 $CHCl_3$(B)的饱和蒸汽压分别为 45.93kPa 和 39.08kPa。两者组成的溶液摩尔分数为 $x_B = 0.5143$ 时，测得 A 的分压为 18.00kPa，B 的分压为 15.71kPa。

（1）以纯液体为参考态，求 A 及 B 的活度和活度系数；

（2）已知 B 的亨利常数 $k_{x,B} = 19.7$kPa。把 B 作为溶质，且服从亨利定律，求 B 的活度和活度系数。

5. (8 分) 373K 时水的表面张力为 $5.89\times10^{-2}\,N\cdot m^{-1}$，密度为 $958.4\,kg\cdot m^{-3}$。

(1) 373K 时半径为 10^{-5}m 的球形凹面上，水的蒸气压是多少？

(2) 在 101325Pa 的外压下能否从 373K 的水中蒸发出半径为 10^{-5}m 的水蒸气泡。

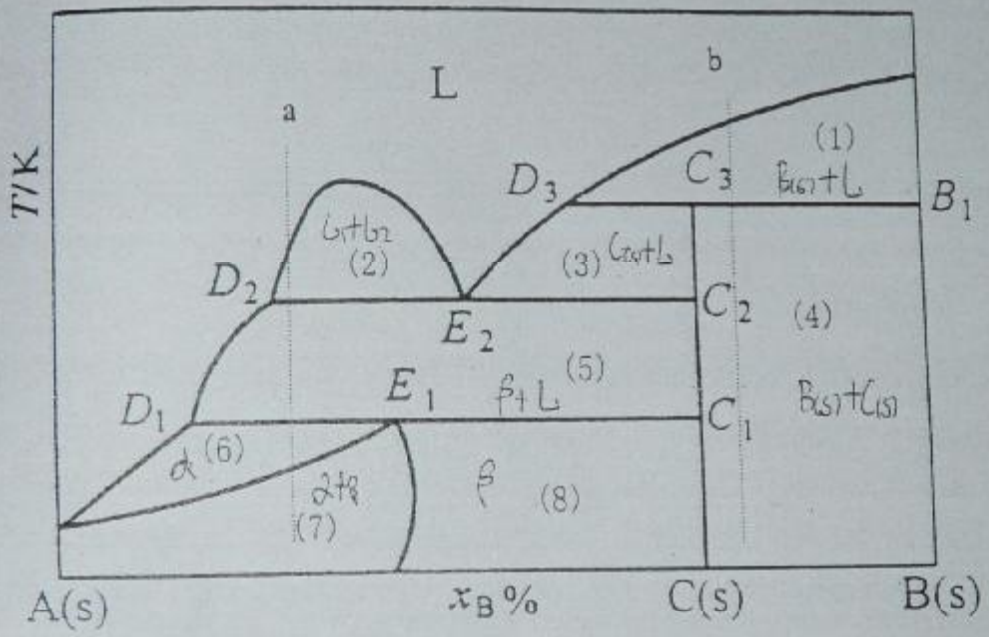
五、证明题（8 分）

1. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

2. $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

六、已知 A－B 二元凝聚态相图如下所示。（14 分）

1. 标出图中各相区相态及自由度；

2. 指出各水平线的名称，水平线上的相态和自由度；

3. 描绘 a、b 系统的步冷曲线，并标出冷却过程中的相态变化。