

沈阳工业大学

2007 年硕士研究生招生考试题签

(请考生将题答在答题册上, 答在题签上无效)

科目名称: 物理化学 I

第 1 页 共 5 页

一、填空题 (60 分)

1. 写出下列定律、方程或公式的数学表达式。(5 分)

(1) 范德华气体状态方程: _____;

(2) 亨利定律: _____;

(3) 朗缪尔吸附等温式: _____;

(4) 在 p^θ 下, 理想稀溶液中溶质 B 的化学势为 $\mu_{B(\text{溶质})} =$ _____;

(5) 范特霍夫渗透压公式: _____。

2. 已知下列过程, 选择填空。(5 分)

(1) 任何封闭系统的循环过程: _____;

(2) 气体节流膨胀过程: _____;

(3) 理想气体恒温可逆膨胀过程: _____;

(4) H_2 和 O_2 在绝热钢瓶中发生反应: _____;

(5) 理想气体自由膨胀过程: _____。

A、 $\Delta U = 0$ B、 $\Delta H = 0$ C、 $\Delta S = 0$ D、 $\Delta G = 0$ 3. 在 600K 下分解反应 $A(s) = B(g) + 2C(g)$, 达平衡状态, B, C 的分压分别为 p^θ 和 $2p^\theta$, 此时标准平衡常数 K^θ 为 _____, 若在此温度下 B, C 的分压均为 $2p^\theta$, 则压力商 $J_p =$ _____,此时 $\Delta_r G_m^\theta$ _____ 0, 反应进行方向如何? _____; 若还在该温度下, 维持系统总压不变, 向系统中加入惰性气体, 则反应方向如何? _____。(5 分)4. 写出化学势的两个定义式 $\mu_B =$ _____ = _____; 偏摩尔热力学能 $U_B =$ _____。(3 分)

5. 糖可以顺利溶解于水中, 这说明固体糖的化学势与糖水中糖的化学势相比较, 前者 _____ 后者。(1 分)

6. 若 A 和 B 两组分在定温定压下混合形成理想液态混合物时则有 _____。

A、 $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ B、 $\Delta_{\text{mix}} S = 0$ C、 $\Delta_{\text{mix}} A = 0$ D、 $\Delta_{\text{mix}} G = 0$ 若上述理想液态混合物在一定温度下其平衡蒸气压为 53.30Kpa, 测得蒸气中组分 A 的摩尔分数 $y_A = 0.45$, 而在液相中组分 A 的摩尔分数 $x_A = 0.65$, 求该温度下纯液体 A 的饱和蒸气压 $p_A^* =$ _____, 纯液体 B 的饱和蒸气压 $p_B^* =$ _____。(3 分)

注: 考试时间为 180 分钟, 满分为 150 分。

7. CHCl_3 溶于水, 水溶于 CHCl_3 中的部分互溶溶液与其蒸气达到平衡, 该系统的组分数 $C=$ ____, 相数 $P=$ ____, 自由度 $F=$ ____。(3分)

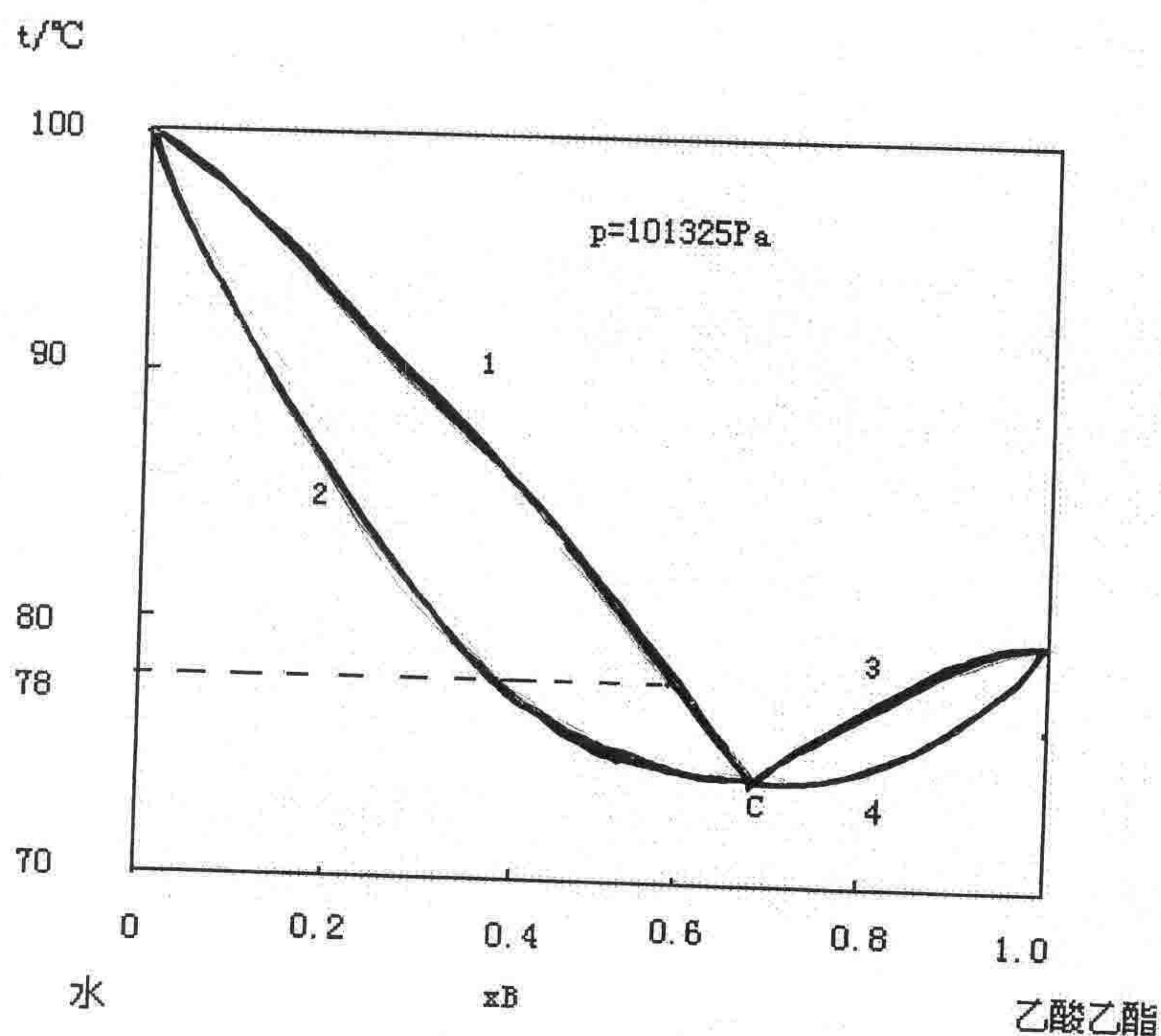
8. 水的三相点和冰点的区别在于: (2分)

水的三相点是指: _____;

冰点是指: _____。

9. 相图题 (6分)

下图为水-乙酸乙酯二组分的沸点-组成图, 试根据该图填空。



(1) C 点称为 _____; 该点液相组成 x_B 与气相组成 y_B 关系为 _____。

(2) 1 和 4 分别为 _____ 线和 _____ 线。

(3) 将 $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.5$ 溶液蒸馏, 开始沸腾温度为 _____ $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.5$ 的溶液蒸馏至 78°C 时, 两个相点的组成分别为 0.4 和 0.6, 则液相和气相物质量比为 $n(l):n(g) =$ _____。

10. 水能完全润湿洁净玻璃, 现将一根玻璃毛细管插入水中, 管内液面将 _____, 若在管内液面处加热, 则液面将 _____。(上升、下降、不变选填) (2分)

11. 相同温度下, 某纯液体的微小液滴的蒸气压为 p_d , 而平液面时蒸气压为 p_s , 两者关系为 p_d _____ p_s 。(大于、小于、等于选填) (1分)

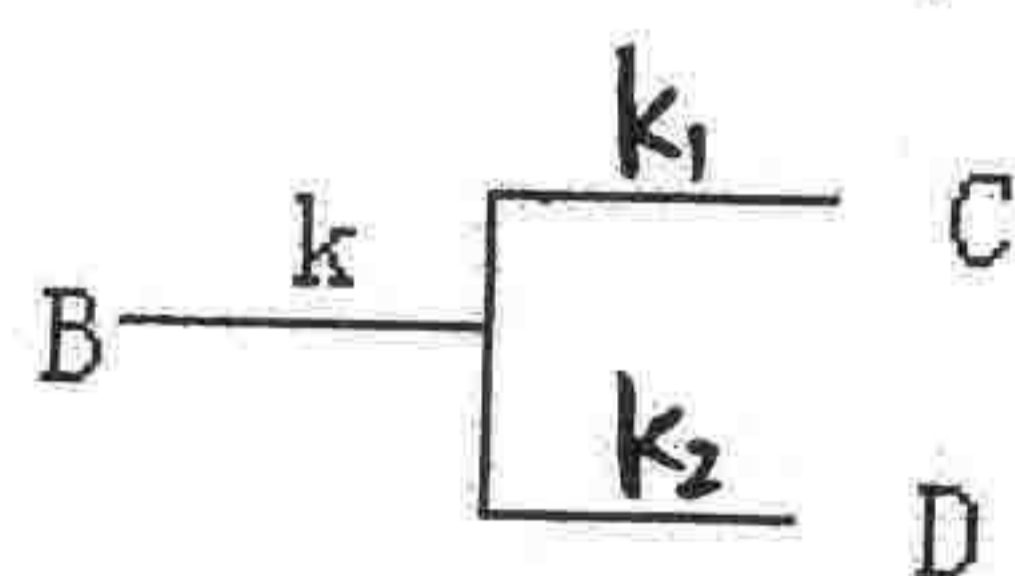
12. 写出物理吸附与化学吸附的下列性质: (6 分)

	吸附力	选择性	吸附层数
物理吸附			
化学吸附			

13. 某电导池中盛有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液, 其电导率 $\kappa = 0.2768 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔电导率 $\Lambda_m = \underline{\hspace{2cm}}$; 若降低强 NaCl 溶液浓度, 摩尔电导率会 $\underline{\hspace{1cm}}$, (增大、减小、不变、选填), 可用 $\underline{\hspace{1cm}}$ 法求 NaCl 溶液无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ ; 对弱电解质 NH_4OH , 若已知 25°C 时, NH_4Cl , NaOH , NaCl 的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别为 $1.497 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $2.487 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $1.265 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 NH_4OH 的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 为: $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(4 分)

14. 电极的极化程度可用 $\underline{\hspace{2cm}}$ 表示, 电极极化有两种分别是 $\underline{\hspace{1cm}}$ 和 $\underline{\hspace{1cm}}$ 。(3 分)

15. 对一平行一级反应,



在一定的温度下, 开始只有 B, 反应时间 t 时的 C 和 D 的浓度用 $[\text{C}]$ 和 $[\text{D}]$ 表示, 那么:

(1) 总反应的速率常数 k 和 k_1 , k_2 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$;

(2) t 时刻 $[\text{C}]/[\text{D}] = \underline{\hspace{2cm}}$;

(3) B 的半衰期 $t_{1/2}$ 为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(3 分)

16. 将 1 mol , 100°C , 101325 Pa 下的液态水向真空容器内蒸发成同温同压下的水蒸气, 过程吸热为 $a \text{ J}$, 则该过程的 $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$; $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}}$; $\Delta G = \underline{\hspace{2cm}}$; $W = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(4 分)

17. 通电于含有相同活度的 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的电解质溶液, $E^\theta(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$; $E^\theta(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$; $E^\theta(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$; $E^\theta(\text{Ca}^{2+} | \text{Ca}) = -2.866 \text{ V}$, 若不考虑超电势, 则电极上金属析出的顺序是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。(2 分)

18. 气相反应 $A(g) \rightarrow B(g)$ 在恒容条件下, 其速率常数 k 与温度 T 的关系由下式表示:

$\ln(k/s^{-1}) = 24.00 - 9622(T/K)$, 此反应级数为_____, 此反应活化能为_____。(2分)

二、(8分) 试从热力学基本方程出发, 证明对于理想气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = -nR$

三、(9分) N_2 可按双原子理想气体处理, 试计算 $1\text{mol } N_2$ 从 300K , 200KPa 绝热可逆膨胀到 50KPa , 求末态温度及 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$.

四、(14分) 已知: 苯(C_6H_6)在 101.325KPa 于 80.1°C 时沸腾, $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.878\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯蒸气可视为理想气体。今令 40.53KPa , 80.1°C 的苯蒸气 1mol , 先恒温可逆压缩至 101.325KPa 并凝结成液态苯, 则整个过程 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ 为多少?

五、(10分) p^θ , 298K 时, 乙醇(l)的 $\Delta_r H_m^\theta = -1366.9\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\theta$ 分别为 -393.5 和 $-285.9\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1. 写出乙醇燃烧反应的热化学方程式。(2分)
2. 计算乙醇(l)的标准摩尔生成焓。(4分)
3. 若 2.0mol 的乙醇(l) 在氧弹中燃烧, 其 Q_V 为多少?(4分)

六、(10分) 实验测得知异构化反应: $\text{C}_6\text{H}_{12}(g) = \text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3(g)$ 的 K^θ 与 T 的关系式为 $\ln K^\theta = 4.184 - \frac{2059}{T/K}$

1. 计算上述异构化反应的 $\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$, $\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})$ 。(6分)
2. 若反应系统总压为 100KPa , 则该反应的转化率为多少?(4分)

注: 考试时间为 180 分钟, 满分为 150 分。

七、(18 分) 25°C 时, 电池 $Zn(s) | ZnCl_2(b = 0.555 mol \cdot kg^{-1}) | AgCl(s) | Ag(s)$ 的电动势

$$E = 1.015V, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.02 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}.$$

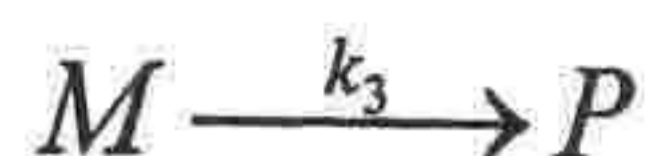
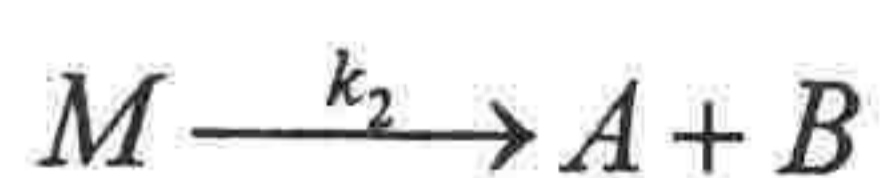
已知 $E^\theta(Zn^{2+} | Zn) = -0.7630V$, $E^\theta(AgCl | Ag, Cl^-) = 0.220V$ 。

1. 写出电极反应和电池反应。(4 分)
2. 求上述反应的平衡常数 K^θ 。(4 分)
3. 求电解质 $ZnCl_2$ 平均离子活度因子 γ_{\pm} 。(6 分)
4. 求上述反应在定浓度条件下, 在恒压无其他体积功的反应器中进行或在电池中可逆进行时吸放的热量各为多少?(4 分)

八、(13 分) 环氧乙烷的热分解是一级反应 $CH_2-CH_2 \rightarrow CH_4 + CO$, 377°C 时, 半衰期为 363min, 求:

1. 在 377°C, 环氧乙烷分解掉 99% 所用的时间?(4 分)
2. 若原来环氧乙烷为 1mol, 问 377°C 经 10h, 应生成 CH_4 多少摩尔?(4 分)
3. 若此反应在 417°C, 半衰期为 26.3min, 求反应的活化能。(5 分)

九、(8 分) 已知反应 $A + B \rightarrow P$ 的反应机理如下:



其中 M 为活泼中间产物, 求以产物 P 表示的速率方程 $dc_p / dt = ?$

注: 考试时间为 180 分钟, 满分为 150 分。