

2011 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

第 1 页 共 6 页

一、(20 分) 选择题

1. 将 $C_6H_6(l)$ 与 $O_2(g)$ 在一绝热刚性容器中发生反应, 其计量方程可表示为:

$C_6H_6(l) + 7.5O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$, 该过程下列各项正确的是: ()

A、 $Q < 0; W = 0; \Delta U = 0; \Delta H = 0$

B、 $Q = 0; W = 0; \Delta U = 0; \Delta H = 0$

C、 $Q = 0; W = 0; \Delta U = 0; \Delta H > 0$

D、 $Q < 0; W < 0; \Delta U < 0; \Delta H > 0$ (2 分)

2. 下面哪一个不是应用吉布斯函数判据判断过程进行的方向和限度的必要条件。()

A、可逆过程 B、恒温 C、恒压 D、非体积功零

(2 分)

3. 373K 时, 反应 $C_6H_6(g) + 3H_2(g) = C_6H_{12}(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\theta = -192 KJ \cdot mol^{-1}$, 欲增加 $C_6H_{12}(g)$ 产量, 应选择如下哪项操作? ()

A、升温加压 B、升温减压 C、降温加压 D、降温减压

(2 分)

4. 已知温度 T, 反应 $A \rightarrow 2B$ 的标准平衡常数 K_1^θ , $2A \rightarrow C$ 的标准平衡常数 K_2^θ , 则反应 $C \rightarrow 4B$ 的标准平衡常数 K_3^θ 可表示为: ()

A、 $2K_1^\theta - K_2^\theta$

B、 K_1^θ / K_2^θ

C、 $(K_1^\theta)^2 / K_2^\theta$

D、 $K_1^\theta / \sqrt{K_2^\theta}$

(2 分)

5. Br_2 单质在两不互溶液体水和四氯化碳溶液中分配达到平衡, 则系统的组分数、相数和自由度分别为 ()

A、 $C=3; P=2, F=2$

B、 $C=3; P=3, F=2$

C、 $C=3; P=2, F=3$

D、 $C=2; P=1, F=3$

(2 分)

6. 25°C 时, 对浓度小于 $2 mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 水溶液, 加水稀释后, 溶液的电导率 κ 、摩尔电导率 Λ_m 变化为: ()

A、 κ 增加, Λ_m 增加

B、 κ 增加, Λ_m 减少

C、 κ 减少, Λ_m 增加

D、 κ 减少, Λ_m 减少

(2 分)

7. 氢气与氯气反应计量方程式为 $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$, 速率方程为 $v = k[H_2][Cl_2]^{1/2}$, 该反应为: ()

A、双分子反应

B、二级反应

C、基元反应

D、复合反应

(2 分)

2011 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

第 2 页 共 6 页

8. 反应 $aA \rightarrow D + B$, 反应物浓度消耗一半时, 所需时间为 2 min, 反应物浓度消耗 3/4 时, 所需时间为 10min, 此反应是: ()

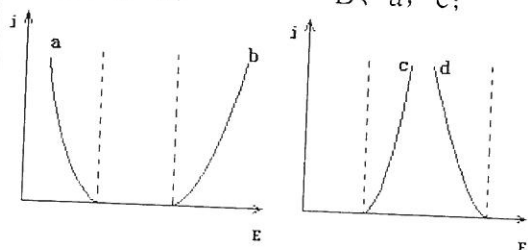
- A、零级 B、二级 C、一级 D、三级 (2 分)

9. 水对玻璃润湿, 汞对玻璃不润湿, 将一玻璃毛细管分别插入水和汞中, 下列叙述不正确的是: ()

- A、管内水面为凹液面 B、管内汞面为凸液面
C、管内水面高于水平面 D、管内汞面与汞平面一致 (2 分)

10. 下列两图的四条极化曲线中分别代表电解池的阴极极化曲线和原电池的负极极化曲线的是: ()

- A、a, d; B、a, c; C、b, c; D、b, d



(2 分)

二、(40 分) 填空题

1. 真实气体的状态方程, 范德华方程可表示为: $(p + \frac{a}{V_m^2}) (V_m - b) = RT$, 该方程在压力趋于零时, 可还原为 _____ 方程。 (2 分)

2. 在下列空格中填入 “>”、“<”、或 “=”。

(1) 理想气体向真空膨胀过程, W _____ 0; ΔS_{sys} _____ 0;

(2) 理想气体的卡诺循环过程, ΔU _____ 0; $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ _____ 0;

(3) 液态水在 373.15K 和 101.325KPa 下蒸发为水蒸气, ΔG _____ 0; ΔH _____ 0。 (6 分)

2011 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

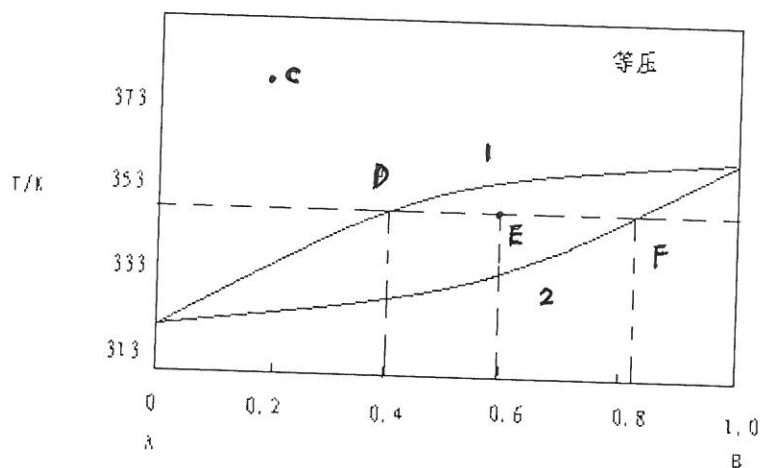
第 3 页 共 6 页

3. 液体 A 和 B 可以形成理想液态混合物, 已知在一定温度 T 下 A 的饱和蒸气压为 100KPa, B 的饱和蒸气压为 50KPa, 当液态混合物中 A 的摩尔分数 $x_A = 0.5$, 在与液相平衡的气相中 A 的摩尔分数 $y_A =$ _____; 该理想液态混合物的混合性质 $\Delta_{mix}H$ _____ 0; $\Delta_{mix}S$ _____ 0; A 组分的化学势可表示为 $\mu_A(l) = \mu_A^0(l) +$ _____。(4 分)

4. 设反应 $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$ 在 1000K 的 $\Delta_r G_m^0 = 19.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当总压为 100KPa 时, 气相组成为 $x_{H_2} = 0.7$; $x_{CH_4} = 0.2$; $x_{N_2} = 0.1$, 则此温度下, 该反应的标准平衡常数 $K^0 =$ _____; 此时, 该反应的压力商 $J_p =$ _____; 此时反应进行的方向为 _____。(3 分)

5. 有 1mol 单原子理想气体, 始态为 273K, 1000KPa, 经恒温可逆过程膨胀至终态压力 100KPa, 则该过程的 $W =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____, $\Delta S =$ _____, $\Delta A =$ _____。(5 分)

6. A 和 B 能形成液态混合物, 在 101325Pa 的大气压力下, 其 T-x 图如下, 根据相图回答问题。



(1) E 点处在 _____ 相态; 其所在相区的自由度数为 _____。

(2) 线 1 为 _____, 线 2 为 _____。

2011 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

第 4 页 共 6 页

(3) 若由 0.4molA 和 0.6molB 组成该液态混合物, 在 E 点达平衡, 则根据相图所给数据, 两个相点的组成分别为 0.4 和 0.81, A 和 B 所组成的液态混合物的液相和气相的含量比 $n(l):n(g) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(4) A 和 B 比较, 更容易挥发。

(5) C 点处于 相态。

(7 分)

7. 298K, HCl、HAc、NaCl 的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别为 a 、 b 、 c (单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), 那么 Λ_m^∞ (NaAc) = $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。

(1 分)

8. $Ag(s) | Ag^+(a_1) || Ag^+(a_2) | Ag(s)$ 被称为 电池, 若该电池要构成自发电池两个 Ag^+ 溶液活度的大小关系是 a_1 a_2 。

(2 分)

9. 有一飘荡在空气中的球形液膜, 内部也是空气。若其直径为 $2 \times 10^{-3} m$, 表面张力为 $0.05 N \cdot m^{-1}$, 则液膜所受的总的附加压力为 $N \cdot m^{-2}$ 。

(2 分)

10. 朗缪尔吸附等温方程, 用 V_m^a 表示单分子层的饱和吸附量, V^a 表示压力 P 时的吸附量, 则吸附量 V^a 与压力 p 的关系可表示为 。吸附过程中热力学量的变化情况如何, 请用 “>、<、=” 填空: ΔG 0; ΔS 0。

(3 分)

11. 某基元反应 $A \rightarrow \text{产物}$; 则其速率方程为 $-dc_A/dt = \underline{\hspace{2cm}}$, 反应级数 $n = \underline{\hspace{2cm}}$, 以 对 t 作图得一直线, 直线的斜率为 。对非基元反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, 速率方程为 $d[HCl]/dt = k[H_2][Cl_2]^{1/2}$, 则反应级数 $n = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(5 分)

三、(16 分) 将 1mol 苯 $C_6H_6(l)$ 在其正常沸点 353K 和 101.325KPa 下向真空蒸发为同温、同压的蒸气 $C_6H_6(g)$, 已知其摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap} H_m = 30.77 KJ \cdot mol^{-1}$, 设 $C_6H_6(g)$ 可以作为理想气体处理。计算:

1. 该过程的 $Q, W, \Delta S_{sys}, \Delta S_{amb}, \Delta G$ 。(10 分)

2. 应用相关判据判断该过程可逆与否?(2 分)

3. 计算 298K $C_6H_6(l)$ 的饱和蒸气压。(4 分)

2011 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

第 5 页 共 6 页

四、(20 分) 有 1mol 双原子理想气体, 从始态 298.15K, 100KPa 出发, 分别经历如下不同过程到达终态, 已知该气体 $S_m^\theta(298.15K) = 130.684 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。试计算:

1. 绝热可逆膨胀到 10KPa, 计算该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS_{sys} 、 ΔA 。(12 分)
2. 恒压下加热到 373K, 计算该过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS_{sys} 。(8 分)

五、(10 分) 在 454~475K 温度范围内, 反应 $2C_2H_5OH(g) = CH_3COOC_2H_5(g) + 2H_2(g)$ 的标准平衡常数 K^θ 与 T 的关系式为 $\ln K^\theta = 10.76 - \frac{4836}{T/K}$, 已知 473K 时乙醇的 $\Delta_f H_m^\theta = -235.34 KJ \cdot mol^{-1}$; $H_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\theta = 0 KJ \cdot mol^{-1}$ 。

计算: 473K 时该反应的 $\Delta_r H_m^\theta$, $\Delta_r S_m^\theta$, $\Delta_r G_m^\theta$ 和乙酸乙酯的 $\Delta_f H_m^\theta$ 为多少? (10 分)

六、(18 分) 298.15K 时, 原电池: $Cu(s) | Cu^{2+}(a=0.1) || Fe^{3+}(a=1.0), Fe^{2+}(a=1.0) | Pt$; 已知 $E^\theta(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$, $E^\theta(Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt) = 0.77V$, 温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = -4.5 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$

试通过计算回答下列问题:

1. 写出原电池的正极、负极的反应式及电池反应; (6 分)
2. 计算原电池的电动势 E 与电池反应的 $\Delta_r G_m$; (6 分)
3. 计算 298.15 K 时电池反应的 $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$ 与可逆放电时的热效应 $Q_{r,m}$ (6 分)

七、(16 分) 已知反应 $A \rightarrow B$ 的速率系数与温度的关系式为:

$$\ln(k/\text{min}^{-1}) = -\frac{4000}{T/K} + 7.0$$

1. 计算反应活化能 E_a 和指前因子 A ; (6 分)
2. 如果反应开始后 30min 时 A 剩下 50%, 反应的温度是多少? (4 分)
3. 如果反应为可逆反应, 且正逆反应都是 1 级反应。在 345K 时, 正反应的速率系数 $k_1 = 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 平衡常数 $K = 4$ 。设反应开始时只有 A, 且 $c_{A,0} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 计算反应进行到 30min 时 B 的浓度。(6 分)

沈阳工业大学

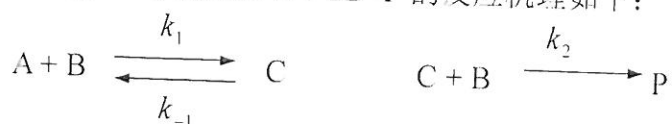
2011 年硕士研究生招生考试题签

(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

第 6 页 共 6 页

八、(10 分) 气相反应 $A + 2B = P$ 的反应机理如下:



C 是高活性的中间物, 可用稳态近似法。

1. 推导速率方程用 $v_p = \frac{dc_p}{dt}$ 表示; (4 分)
2. 证明此反应在高压下为二级反应; 低压下为三级反应。(6 分)