

武汉科技大学

2007 年硕士研究生入学考试试题

考试科目及代码: 407 物理化学

总页数:4.第 1 页

说明: 1. 适用专业: 化工、材料、冶金、环境类专业。

2. 可使用计算器。

3. 答题内容写在答题纸上,写在试卷或草稿纸上一律无效。

4. 考试时间 3 小时, 总分值 150 分。

5. 常数: $F=96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $L=6.022\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$; $R=8.315\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

一、填空题 (每空 2 分; 共 50 分)

1. 一定量某理想气体,由始态 $100\text{kPa}, 50\text{dm}^3$,先恒容加热使压力升高至 200kPa ,再恒压冷却至 25dm^3 .则整个过程 ΔU (1) 0。

2. 已知 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}, 373\text{K}, 101.325\text{kPa}) = 41\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 将 $373\text{K}, 101.325\text{kPa}$ 的 1mol 液态水注入一真空容器中蒸发为 101.325kPa 373K 的气态水,则此过程与环境交换的热为: $Q =$ (2) 。

3. 某化学反应, 298K 、 101.325kPa 下在烧杯中进行时放热 $12970\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 若使反应在 298K 、 101.325kPa 装成可逆电池来完成,则放热 $4364\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该反应 298K 时可能做的最大电功 $W' =$ (3) 。

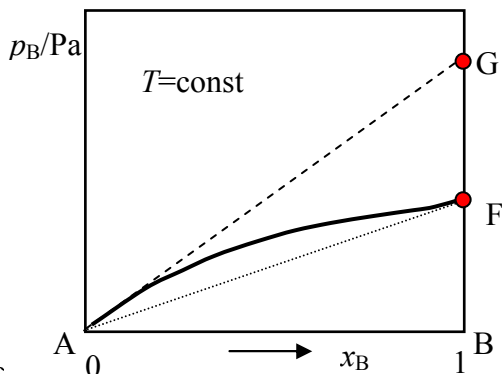
4. 右图中实线为实测的 p_B-x_B 曲线。

图中虚线 AF 代表服从 (4) 定

律的 p_B-x_B 曲线; 点 F 对应的物理量

是 (5) ;图中虚线 AG 代表服

从 (6) 定律的 p_B-x_B 曲线;



点 G 对应的物理量是 (7)。

5. 1 mol A 与 n mol B 组成的溶液, 体积为 0.65dm^3 , 当 $x_B = 0.8$ 时, A 的偏摩尔体积 $V_A = 0.090\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 那么 B 的偏摩尔 V_B 为: (8)。

6. 373K、 p 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势为 μ_1 ; 373K、 $0.5p$ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_2 , 那么: μ_1 (9) μ_2 (选填 $>, =, <$)

7. 将 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 置于真空容器内在 298 K 时使其达分解平衡, 测系统的平衡总压力为: $p = 66332\text{Pa}$, 则 $K^\ominus =$ (10)。

8. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 成平衡, 则平衡系统中的独立组份数 $C =$ (11); 相数 $=$ (12); 自由度 $F =$ (13)。

9. HCl 水溶液中活度 $a(\text{HCl})$ 与其平均活度 a_\pm 的关系为 $a(\text{HCl}) =$ (14)。

10. 电池 $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(a_1) || \text{HCl}(a_2) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ 电池反应为: (15);
以活度表示的电池电动势计算公式为: $E =$ (16)。

11. 通电于含有 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的电解质溶液中, 已知 298K 时,

$$E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402\text{V}, E^\ominus(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2.866\text{V},$$

$$E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7678\text{V}, E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}. \text{若不考虑电极极化作用, 在碳棒电极上金属析出的次序是}$$

(17)。

12. 25°C 时反应 $2\text{D} \rightarrow \text{P}$ 的速率常数 $k_D = 0.25\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 则反应级数为 (18)。

13. 某反应 $\text{A} + 3\text{B} \rightarrow 2\text{Y}$, 其经验速率方程为: $-\text{dc}_\text{A}/\text{dt} = k_\text{A}c_\text{A}c_\text{B}^2$ 。当 $c_{\text{A},0}/c_{\text{B},0} = 1/3$ 时, 速率方程可简化为: $-\text{dc}_\text{A}/\text{dt} = k'c_\text{A}^3$, 则 $k' =$ (19) k_A 。

14. 连串反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{Y} \xrightarrow{k_2} \text{Z}$, 它的两个反应均为一级的, t 时刻 A, Y, Z 三种物质的浓度分别为 $c_\text{A}, c_\text{B}, c_\text{Z}$, 则 $\text{dc}_\text{Y}/\text{dt} =$ (20)。

15. 已知丁酸水溶液的饱和吸附量 $\Gamma_\infty = 5.393 \times 10^{-6}\text{mol m}^{-2}$, 则丁酸分子的吸附横

截面积约为 (21) 。

16. 毛细玻璃管分别插入 75°C 和 25°C 水溶液中, 液体在毛细管中上升的高度比较关系为 $h(75^{\circ}\text{C})$ (22) $h(25^{\circ}\text{C})$ 。

17. NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 对某溶胶的聚沉值分别为 $512 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $4.13 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.90 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 则可判断该溶胶是 (23) 溶胶。

18. 将 KI 溶液滴加到过量的 AgNO_3 溶液中形成 AgI 溶胶, 其胶团结构为 (24), 该 AgI 溶胶置于外加直流电场中, 胶粒将向 (25) 极移动。

二、(5 分) 简要说明可否在相同始末态之间设计一条绝热可逆途径来计算绝热不可逆过程的熵变?

三、(5 分) 证明对理想气体有: $(\partial U / \partial V)_T = 0$

四、计算题。(15 分)

1、已知水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(100^{\circ}\text{C}) = 40668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 今有 2 mol 的水 ($\text{H}_2\text{O}, l, 100^{\circ}\text{C}, 101.325 \text{ kPa}$) 全部蒸发成水蒸气 ($\text{H}_2\text{O}, g, 100^{\circ}\text{C}, 50 \text{ kPa}$)。求过程的 ΔU , ΔH , ΔS 及 ΔG 。(液态水的体积相对气态的体积可以忽略)

五、计算题 (15 分) 已知反应 $3\text{CuCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g})$ 的平衡常数与温度的关系为: $\ln K^{\ominus} = -63607 \text{ K} / T + 2.734 \ln(T / \text{K}) - 52.703$

(1) 计算 $T = 2000 \text{ K}$ 时, 此反应的 K^{\ominus} , $\Delta_r G_m^{\ominus}$, $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 。

(2) 通过计算判断在 $T = 2000 \text{ K}$, $p = 101.325 \text{ kPa}$, $y(\text{Cu}_3\text{Cl}_3) = 0.4$, $y(\text{CuCl}) = 0.6$

时反应方向.

六、计算题 (14 分)通过电池电动势确定 25℃时 AgCl(s) 的溶度积 K_{sp} 。

(1) 写出与 AgCl(s) 的溶度积 K_{sp} 相关的反应及原电池图示;

(2) 列出计算公式及可查手册的相关物理量。

七、计算题(16 分)反应 $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{D}$; 已知 800℃时速率常数 $k = 3.43 \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 确定该反应的反应级数;

(2) 计算 800℃时 A 转化掉 75% 所需时间;

(3) 计算 800℃时 A 的半衰期;

(4) 若在 900℃时, 反应的速率常数 $k = 9.78 \text{ s}^{-1}$, 求该反应的活化能。

八、(18 分)

(1) 试利用拉普拉斯(Laplace)方程: $\Delta p = 2\gamma/r$ 和开尔文(Kelvin)公式:

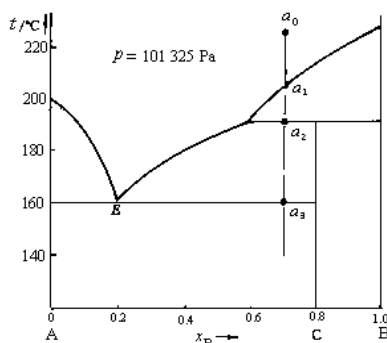
$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r}$ 分析说明加热液体时可能产生过热现象的原因及防止方法;

(2) 若已知 373.15K 水的表面张力 $\gamma = 58.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设水中仅含 $r = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的气泡, 忽略水的静压力, 试利用克劳修斯-克拉佩龙方程估算大气压为 101.325kPa 时水的沸腾温度, 过热多少度。

九、(12分)下图为A, B二组分凝聚系统平衡相图。

1、定性绘出 a_0 点对应的混合系降温过程的冷却曲线, 并标出在 a_1, a_2, a_3 点系统相态发生的变化。

2、今由 3 mol A 和 7 mol B 组成系统, 根据 $T - x_B$ 图, 列表填出系统在 220℃, 180℃, 140℃ 时系统的平衡相态及条件自由度。



- 3、 估算该混合系统冷却时最多可得到多少
纯固体C 。