

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 1 页 共 2 页

一、(24 分)

1. 在绝热密闭的房间里置有一电冰箱, 若将电冰箱接通电源使其运转, 则房间里的温度 _____ (上升, 下降, 不变)。
2. 孤立系统中进行的过程都是向着熵增大的方向进行。 _____ (对, 错)
3. 在两个不同温度的热源 T_1 和 T_2 间, 有一以理想气体为工作介质的可逆热机, 其热机效率为 30%。若将工作介质换为实际气体, 则此可逆热机的效率 _____ 30%。(大于, 等于, 小于)
4. 一定量的理想气体经节流膨胀, 其热力学函数的变化 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0, ΔS _____ 0, ΔG _____ 0。(>, =, <)
5. 热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 的适用条件是 _____。
6. 若以 X_i 表示均相系统中任一组分 i 的偏摩尔量, 则 X_i 的定义式是 _____。
7. 混合物中组分 i 的逸度用 f_i 表示, 则组分 i 的化学势表达式为 $\mu_i =$ _____。
8. 氨在炭上的吸附服从兰缪尔吸附等温式, 则在低压下单位界面吸附量与平衡压力呈 _____ 关系。(直线, 曲线)
9. 光化学反应的量子效率可以大于 1, 可以小于 1, 也可以等于 1。 _____ (对、错)
10. 一纯物质液体在毛细管中呈凹面, 则此凹面液体的蒸气压比同温度下平面液体的蒸气压 _____。(大, 小, 无法确定)
11. 一平动子处于能量 $\varepsilon_i = \frac{7h^2}{4mV^{2/3}}$ 的能级上, 则此能级的简并度 $g_i =$ _____。
12. 摩尔电导率 Λ_m^∞ 是电解质溶液浓度 _____ 时的摩尔电导率。(很小, 无限稀释, 等于零)
13. 用对消法测定电池反应的电势, 目的在于 _____。(A. 保护标准电池; B. 延长被测电池的寿命; C. 使电池在接近可逆条件下工作)

二、(21 分)

2mol 理想气体由 1013.25kPa, 10dm³, 609.4K 的初态, 在 101.325kPa 的恒定外压下膨胀至 80dm³, 且内外压力相等。求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。已知该理想气体初态的熵值 $S_1 = 400 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{V,m} = 12.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

三、(15 分)

试计算 800K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。已知 298K 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 373K、 p^\ominus 下的蒸发焓为 $40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = (29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = (36.16 + 0.85 \times 10^{-3} T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = (30.0 + 10.71 \times 10^{-3} T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

华东理工大学二〇〇五年硕士研究生入学考试试题

(答案必须写在答题纸上, 写在试题上无效)

考试科目代码及名称: 451 物理化学

第 2 页 共 2 页

四、(16 分)

20℃时, HCl 气体溶于苯中形成理想稀溶液。(1) 当达气液平衡时, 若液相中 HCl 的摩尔分数为 0.0385, 气相中苯的摩尔分数为 0.095。试求气相总压;(2) 当达气液平衡时, 若液相中 HCl 的摩尔分数为 0.0278。试求气相中 HCl 气体的分压。

已知 20℃时纯苯的饱和蒸气压为 10010Pa。

五、(20 分)

CO(g) 的燃烧反应为 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$, 在 2000K 时 $K^\ominus = 3.23 \times 10^7$, 若在此温度下有 CO、O₂、CO₂ 组成的混合气体, 它们的分压分别为 1kPa、5 kPa 和 100 kPa, 设气体服从理想气体状态方程。

(1) 计算该反应在 2000K 时的 K_p 。

(2) 在以上条件下反应向哪个方向进行? (根据计算结果回答)

(3) 如果 CO、CO₂ 的分压分别为 1kPa 和 100 kPa, 试计算 O₂ 的分压为多少时反应才逆向进行?

(4) 该反应的 K^\ominus 随温度升高变大还是变小? 为什么?

六、(19 分)

1. 物质 A(g) 在 450K 于一恒容容器中发生气相分解反应 $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 。反应开始时只有 A(g) 存在, 压力为 213kPa。反应进行到 100s 时, 系统总压为 233kPa。试求此一级反应的速率系数、A 的半衰期以及 120s 时 A 的转化率。

2. 丁二烯(A)的二聚反应 $2\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{A}_2(\text{g})$ 为二级反应。当温度由 326℃ 降至 306℃ 时, 反应速率降低一半, 试估算该反应的活化能。

七、(15 分)

已知某分子的振动能级间隔 $\Delta\epsilon_v = 5.942 \times 10^{-20} \text{ J}$, 玻耳兹曼常数 $k = 13.81 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算

(1) 298K 时, 某一能级与其相邻较低能级上的分子数之比。

(2) 若振动能级间隔为 $\Delta\epsilon_v = 0.43 \times 10^{-20} \text{ J}$, 温度仍为 298K, 再做与 (1) 同样的计算。

(3) 由 (1) 和 (2) 的计算结果得出什么结论?

八、(20 分)

25℃时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(4\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}), \text{Hg}$ 的电池反应的电势为 0.6120V, 电池反应的标准电势为 0.6152V。

1. 写出该电池的电极反应和电池反应;

2. 试求 H₂SO₄ 溶液的平均活度因子 γ_{\pm} 。