

此卷可用没有存储功能的计算器

第1页 共4页

哈尔滨工业大学

二〇〇八年硕士研究生考试试题


考试科目: 物理化学
考试科目代码: [828]

报考专业: 化学工程与技术、无机化学、
物理化学、高分子化学与物理

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																

一、填空题 (20 分)

1. 某化学反应在等温等压(298.2 K, 101.3 kPa)下进行, 放热 40000 J; 若使反应通过可逆电池完成时, 吸热 4000 J, 则系统可能做的最大功为 (1) J。
2. 下列公式的适用范围为:
(a) $\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ (2);
(b) $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$ (3)。
3. $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 在绝热钢瓶中发生反应生成水, 则 $\Delta G =$ (4)。
4. 对 As_2S_3 溶胶, 聚沉能力 ZnCl_2 (5) NaCl 。
5. FeCl_3 和 H_2O 能形成 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 四种水合物, 则该系统的独立组分数为 (6)。
6. 设某浓度时 CuSO_4 的摩尔电导率为 $1.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 若在该溶液中加入 1 m^3 的纯水, 这时 CuSO_4 的摩尔电导率将 (7) .
7. 沸点升高, 说明在溶剂中加入非挥发性溶质后, 该溶剂的化学势比未加溶质前 (8)。
8. 在 298 K 时, 纯液体 A 的 $p_A^* = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$, 纯液体 B 的 $p_B^* = 6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。假设两液体能形成理想液态混合物, 当达到气液平衡时, 液相中组成 $x_A = 0.4$, 在气相中 B 的摩尔分数 y_B 则为 (9)。
9. $n \text{ mol}$ 某气体恒容下, 由 T_1 加热到 T_2 , 其熵变为 ΔS_1 , 相同量的气体在恒压下由 T_1 加热到 T_2 , 其熵变为 ΔS_2 , 则 ΔS_1 与 ΔS_2 的关系为 (10)。

二、选择题 (20 分)

1. 关于吸附热的下列说法中正确的是 (1)。

- (A) 有的吸附过程放热，也有的吸热； (B) 覆盖度增大，吸附热下降；
(C) 在相同条件下，物理吸附热通常大于化学吸附热； (D) 物理吸附的吸附热与吸附剂无关

2. 1 个大气压下， $C(\text{石墨}) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ 的反应热为 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，下列说法中错误的是 (2)。

- (A) $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是 $CO_2(g)$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ ； (B) $\Delta_r H_m^\ominus$ 是 $C(\text{石墨})$ 的燃烧焓；
(C) $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus$ ； (D) $\Delta_r H_m^\ominus > \Delta_r U_m^\ominus$

3. 25°C 时， 0.01mol 糖水的渗透压比 0.01mol 食盐水的渗透压 (3)。

- (A) 大； (B) 小； (C) 相等； (D) 不一定

4. 当发生极化作用时，两电极的电极电势将发生如下变化 (4)。

- (A) $\varphi_{\text{正}}$ 变大 $\varphi_{\text{负}}$ 变小； (B) $\varphi_{\text{正}}$ 变小 $\varphi_{\text{负}}$ 变大； (C) 两者都变大； (D) 两者都变小

5. 四种浓度都是 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液，其中平均活度系数最小的是 (5)。

- (A) NaCl 水 (B) MgCl_2 (C) AlCl_3 水 (D) CuSO_4

6. 在一个连串反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 中，如果需要的是中间产物 B，则为得其最高产率应当 (6)。

- (A) 增大反应物 A 的浓度； (B) 增大反应速率；
(C) 控制适当的反应温度； (D) 控制适当的反应时间

7. 在一定温度和压力下，化学反应达平衡时 (7)。

- (A) 各物质的活度均为 1； (B) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ ； (C) $Q_r = K_r^\ominus$ ； (D) $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B^\ominus$

8. 对理想的水平液面，其值为零的表面物理量是： (8)。

- (A) 表面功； (B) 比表面吉布斯自由能； (C) 正压力； (D) 附加压力

9. 298K , $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 溶液中，氢电极的可逆电势约为 -0.06V ，当用铜电极电解此溶液，氢在 Cu 电极上的电势应 (9)。

- (A) 大于 -0.06V ； (B) 等于 -0.06V ； (C) 小于 -0.06V ； (D) 无法判定

10. 很多可燃气体在空气中因支链反应发生的爆炸有一定爆炸界限，其上限主要由于 (10)。

- (A) 容易发生三分子碰撞而丧失自由基； (B) 总是大于反应分子数；
(C) 总是等于反应分子数； (D) 也可能与反应分子数不一致

三、简答题 (20 分)

1. 常温常压下, 石墨转化为金刚石的 $\Delta G_{m,298K}^{\circ} > 0$, 故石墨比金刚石更稳定, 所以在自然界金刚石不能长期存在, 这种说法是否正确? 请说明原因?
2. 冻梨放入凉水, 表面结冰, 里边解冻, 试用所学知识加以解释。
3. 无限稀释时, HCl、KCl 和 NaCl 三种溶液在相同温度、相同浓度、相同电位梯度下, 三种溶液中 Cl^- 的运动速度是否相同? 三种溶液中 Cl^- 的迁移数是否相同?
4. 电解质对胶体溶液起什么作用?

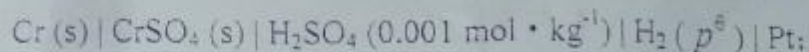
四、计算题 (共 90 分)

1. 容积为 20 dm^3 的密闭容器中共有 1 mol 的 H_2O 成气、液两相平衡。已知 80°C 、 100°C 下水的饱和蒸气压为 $p_1 = 47.343 \text{ kPa}$ 及 $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ 。 25°C 水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(298.15) = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水和水蒸气在 $25 \sim 100^\circ\text{C}$ 间平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将系统从 80°C 的平衡态加热到 100°C 的平衡态。求过程的 Q , ΔU , ΔH 及 ΔS 。(15 分)
2. 在 298 K 和 101.325 kPa 压力下, 将直径为 $1.0 \text{ } \mu\text{m}$ 的毛细管插入水中, 问需要在管内加多大压力才能防止水面上升? 若不加额外的压力, 让水面上升, 达平衡后管内液面上升多高? 已知该温度水的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 设接触角为 0° , 重力加速度 g 为 $9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。(10 分)
3. 在 293 K , 氨水 A (NH_3 与 H_2O 物质的量比为 $1:85$) 和氨水 B (NH_3 与 H_2O 物质的量比为 $1:21$) 上 NH_3 的蒸汽压分别为 10.67 kPa 和 3.60 kPa 。
计算 (1) 从大量 A 中移出 1 mol NH_3 到大量 B 中 NH_3 的 ΔG_m ?
(2) 若将标准大气压下的 $1 \text{ mol NH}_3(\text{g})$ 溶解在大量 B 中 NH_3 的 ΔG_m 为多少? (13 分)
4. 双光气分解反应 $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$ 为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个 280°C 容器中 751 s 后测得系统压力为 2.710 kPa , 经很长时间反应完后, 系统压力为 4.008 kPa 。 305°C 重复试验, 经 320 s 系统压力为 2.838 kPa , 反应完后系统压力为 3.554 kPa 。求活化能。(12 分)

5. 已知 298 K 时, 电极反应 $\text{CrSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的 $\phi^\ominus = -0.4 \text{ V}$,

并知 $\text{CrSO}_4(\text{s})$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}^\ominus = 10^{-6}$

(1) 写出下列电池的电极反应和电池反应



(2) 求该电池 298 K 时的电动势 E_{298} (忽略 γ_\pm);

(3) 已知 $\Delta_r H_m^\ominus = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 323 K 时的 E_{323} ;

(4) 按 D-H 极限公式计算 γ_\pm 再计算 E_{298} (15 分)

6. 在真空容器中放有过量的固态 NH_4HS , 于 25°C 下分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 平衡时容器内的压

为 66.66 kPa. (1) 当放入 NH_4HS 时容器中已有 39.99 kPa 的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 求平衡时容器中的压力; (2)

器中原有 6.666 kPa 的 $\text{NH}_3(\text{g})$, 问需加多大的压力的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 才能形成 NH_4HS 固体. (12 分)

7. 二组分金属的固液相图如下, 请回答下列问题:

(1) 注明各区相态;

(2) 指出相图中哪些点和线的自由度为零.

(13 分)

