

# 常州大学

## 2017 年硕士研究生入学考试初试试题 ( A 卷)

科目代码: 820 科目名称: 物理化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、简答题 (共 8 题, 每题 4 分, 共计 32 分)

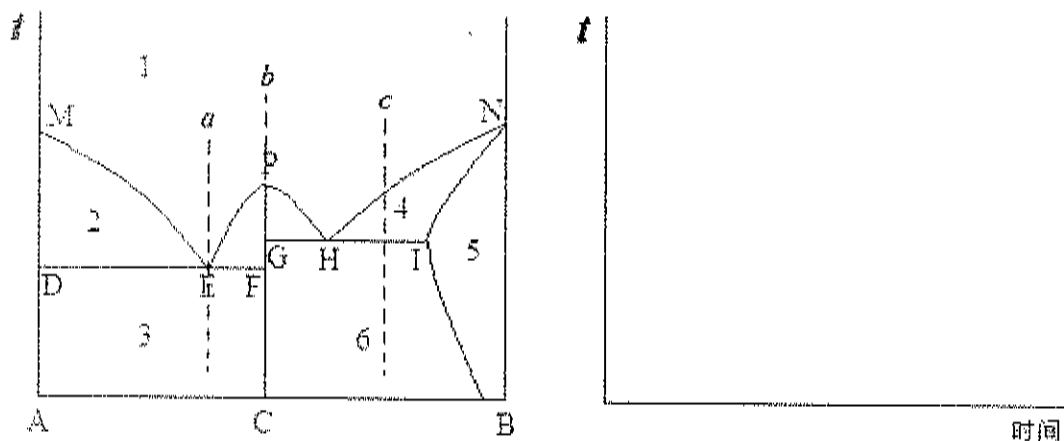
1. 现有 A、B、C 三种物质, 其临界温度  $T_c/K$  分别为 150、250 和 350, 请根据气体的临界性质判断, 室温下哪种物质一定会以气态存在?
2. 在气缸内进行的一种无摩擦的准静态过程可以视为可逆过程。试简述可逆过程的特点, 请至少说出三点。
3. 焦耳在对低压气体进行真空扩散实验 (焦耳实验) 时得出了什么样的结论? 如何理解这一结论?
4. 过冷水凝固成冰时熵值减小, 但此过程却是自发的。这与熵增原理是否矛盾? 试说明理由。
5. 说说从物理化学角度出发是如何理解化学反应平衡的? 反应平衡的条件是什么?
6. 现有已知浓度的某电解质溶液, 氯化钾标准溶液和一台套电导率仪, 请简要说明如何通过实验来测定该电解质溶液的摩尔电导率。
7. 逐渐滴加  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液于  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  溶液中可形成  $\text{AgCl}$  溶胶。试写出该溶胶的胶团结构, 并指出该溶胶胶粒的带电荷符号, 以及在电场作用下的泳动方向。
8. 实验测得乙酸乙酯皂化反应为二级反应。请以该反应为例说明, 二级反应都有哪些动力学特征? 如何通过实验测定该反应的速率常数?

### 二、相图分析题 (共 1 题, 每题 12 分, 共计 12 分)

某二元合金的温度-组成相图如下图左所示。

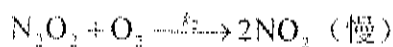
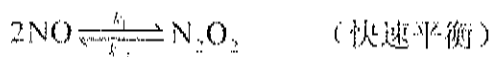
请回答如下问题:

- (1) 指出相区 1、3、5 及相点 P 的平衡共存相态以及自由度。
- (2) 指出图中的三相线, 并说明平衡共存的三相都有哪些? 此线上自由度为多少?
- (3) 在右边的图中绘制出 a、b、c 处开始的步冷曲线。



三、推导题 (共 1 题, 每题 12 分, 共计 12 分)

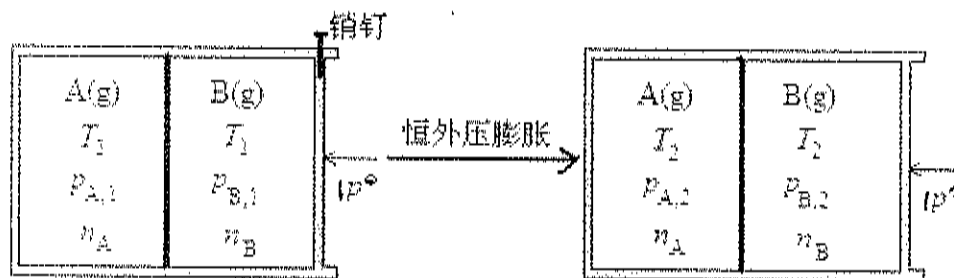
已知 NO 的气相氧化反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  为三级反应, 开始普遍认为是基元反应, 但实验发现此反应的活化能为负值, 所以基元反应的说法不成立。于是有人提出反应机理为:



试用平衡近似法推导出  $\text{NO}_2$  的生成速率方程, 并根据机理说明该反应具有负的活化能的可能原因。

四、计算题 (共 7 题, 每题 10-16 分, 共计 94 分)

1、(12 分) 在一有绝热活塞的绝热筒 (灰色) 中, 起始时, 在固定的导热隔板 (黑色) 两边各充满 1 mol 氦气 (单原子理想气), 使  $p_{A,1} = p_{B,1} = 5 p^\ominus$ ,  $T_1 = 400 \text{ K}$ 。当拔去销钉后, 中间导热隔板不动, 右侧氦气 B 反抗恒定外压  $1 p^\ominus$  绝热膨胀至平衡。求末态温度  $T_2$  以及整个过程的  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。(提示: 右侧氦气对外做的功等于整个氦气内能的变化)



2、(14 分) 苯在正常沸点  $80.1 \text{ }^\circ\text{C}$  时蒸发, 其比汽化焓为  $395.0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。现有  $80.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  的 1 mol 液态苯 (体积可忽略) 在真空条件下蒸发为同温同压下的苯蒸气 (视为理想气), 试计算过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  及  $\Delta G$ 。已知  $\text{C}_6\text{H}_6$  的摩尔质量  $M = 78.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. (12分) 60 °C时, 液体 A 及液体 B 的饱和蒸气压分别为 110.0 kPa 及 85.0 kPa。这两种液体可形成理想液态混合物。

(1) 假定某种配比的 AB 液态混合物, 在外压力为 100 kPa 的条件下, 加热到 60 °C 时刚好开始沸腾。试计算该 AB 液态混合物的组成  $x_B$  以及沸腾时蒸气的组成  $y_B$ ;

(2) 60 °C 时若对 B 摩尔分数为 0.50 ( $y_B = 0.50$ ) 的 AB 蒸气混合物加压, 试计算刚开始凝结时第一个液滴的组成以及此时的系统压力。

4. (12分) 在 630 K 时, 反应  $2\text{HgO}(\text{s}) = 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = 44.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算上述反应在 630 K 时的平衡常数  $K^\ominus$ ;

(2) 计算 630 K 时  $\text{HgO}(\text{s})$  的分解压;

(3) 在 630 K 下, 若将  $\text{HgO}(\text{s})$  投入到 100 kPa 的纯氧气的定容容器中, 使反应达平衡, 求与  $\text{HgO}(\text{s})$  呈平衡的气相中  $\text{Hg}(\text{g})$  的分压力  $x$  (kPa) (只要写出关于分压力  $x$  的一元三次方程式即可, 不需求解)。

5. (16分) 现有一电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.798) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ , 实验测得 25 °C 时电池的电动势  $E = 0.3522 \text{ V}$ 。已知 25 °C 时  $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$ 。

(1) 写出上述电池的电极反应及电池反应;

(2) 计算 25 °C 时该电池的标准电动势  $E^\ominus$  以及电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(3) 计算 25 °C 时 Ag-AgCl 电极的标准电极电势以及  $\text{AgCl}(\text{s})$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 。

6. (12分) 298.15 K 时, 半径分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-8} \text{ m}$  的小水滴与其蒸汽达到平衡。

(1) 分别计算这两种水滴的饱和蒸气压  $p_r$  及内外压力差 (附加压力)  $\Delta p$ ;

(2) 计算结果说明了什么?

已知 298.15 K 时水的表面张力  $\gamma = 71.97 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 密度  $\rho = 997.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 饱和蒸气压  $p^* = 3.17 \text{ kPa}$ , 摩尔质量  $M = 0.0180 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7. (16分) 实验测得  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  为一级反应, 65 °C 时, 其反应

速率常数  $k = 4.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 平均活化能为  $103.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算:

(1) 65 °C 时反应的半衰期以及反应进行 100 s 时的转化率;

(2)  $k = 4.80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  时对应的温度;

(3) 在 (2) 的温度下, 当反应容器中初始只有  $\text{N}_2\text{O}_5$  且压力  $p_0 = 100.0 \text{ kPa}$ , 求反应进行 10 min 后的容器中的压力。