

常州大学

2018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 9 题, 每题 4 分, 共计 36 分)

- 1、真实气体与理想气体的最主要区别是什么? 其具有难压缩或易压缩性质主要受制于哪个因素? 常温下氢气和氨气谁更易压缩?
- 2、焦耳和汤姆逊为了证明真实气体的焓与压力有关而设计了一种节流膨胀的实验, 试简要说明节流过程的热力学特征以及在实践中的应用。
- 3、克劳修斯不等式是最原始的过程和方向性限度的判据, 请说说从此判据出发衍生出了哪些主要的判据? 又分别是什么适用条件?
- 4、冬天下雪后隔夜一般路面会结冰, 此时路政将出动车辆往路面撒盐, 请问这一做法的原理是什么?
- 5、在一定温度下, 理想气体反应 $A + B = 2C$ 的标准平衡常数为 10。问, 操作压力为 100 kPa 的反应系统中, 当 A、B 的摩尔分数均为 0.20 时, 反应将朝 C 生成还是分解方向进行?
- 6、电极的电势是如何定义的? 氢电极和甘汞电极分别属于哪一类电极?
- 7、实验室测定液体表面张力的一种常用方法为鼓泡法 (又称为最大气泡法), 试简述该方法的基本原理。
- 8、溶胶会产生哪些电动现象? 这些现象说明了什么? 简述产生这些现象的原因。
- 9、蔗糖转化实验中盐酸的作用是什么? 为何该反应可以作为一级反应来处理? 实验中测定旋光度的仪器叫什么?

二、相图分析题 (共 1 题, 每题 14 分, 共计 14 分)

金属 A 和 B 可以生成化合物 A_2B 。通过步冷曲线法测得: 纯 A 和 B 的熔点分别为 600 和 480 °C; $x_B = 0.65$ 的样品的步冷曲线只在 300 °C 出现一个平台, 没有拐点; $x_B = 0.2$ 的样品在 560 °C 出现一个拐点, 继续降温至 500 °C 时出现平台; 而 x_B 介于 0.34~0.4 之间的样品将出现一个拐点和两个平台 (500 °C 平台和 300 °C 平台)。

- (1) 试根据以上线索绘制出这两种金属的温度-组成 $t/^\circ\text{C} \sim x_B$ 相图;
- (2) 在相图右侧分别绘制出 $x_B = 0.2$ 、0.36 和 0.65 样品的步冷曲线。

三、推导题 (共 1 题, 每题 10 分, 共计 10 分)

试利用热力学基本方程推导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, 并证明理想气体的内能与压力无关。

四、计算题 (共 7 题, 每题 8-16 分, 共计 90 分)

1、(14 分) 现有初态为 300.0 K、200 kPa 的 1 mol 理想气体, 先经恒温可逆膨胀至压力为 100 kPa; 再经绝热可逆压缩至压力为 200 kPa 的末态。若 $C_{V,m} = 1.5 R$, 试绘制出状态变化图, 并计算终态温度 T 及整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔS 。

2、(14 分) 已知水的正常沸点为 100 °C, 水的摩尔汽化热为 40.7 kJ·mol⁻¹ (视为常数)。试计算:

(1) 水在 120 kPa 下的沸点;

(2) 在 (1) 的平衡条件下, 1 mol 水汽凝结为水过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。(液体水体积可以忽略, 水汽可视为理想气)

3、(8 分) 80 °C 时, 液体 A 及液体 B 的饱和蒸气压分别为 120.0 kPa 及 80.0 kPa。这两种液体可组成理想液态混合物。

(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 80 °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) 80 °C 时若对 B 摩尔分数为 0.60 ($y_B = 0.60$) 的 AB 蒸气混合物加压, 试计算刚开始凝结时的系统压力以及出现的第一个液滴的组成。

4、(12 分) 在研究化学平衡问题时, 常结合热力学数据对平衡产率进行计算。现研究气相反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, 反应有关的热力学数据如下:

	CO(g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-110.525	0	-201.17
$S_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	198.02	130.7	237.8

今找到一种催化剂, 可使此反应在 773 K 时进行得很快。在 $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ (投料比)、操作压力为 p 时, 平衡时两反应物各有 10% 反应掉。试求:

(1) 该反应在 773 K 时的平衡常数 K^\ominus (由题给热力学数据计算出);

(2) 此时的操作压力 p 。(设 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及 $\Delta_f S_m^\ominus$ 均不随温度而变, 且气体可视为理想气)

5、(16 分) 铅蓄电池 $\text{Pb}|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{b})|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{PbO}_2(\text{s})$ 在 0~60 °C 范围内的电动势随温度变化关系为: $E/V = 1.9029 + 5.02 \times 10^{-5} T/\text{K} + 1.08 \times 10^{-8} (T/\text{K})^2$ 。25 °C 上述电池的标准电动势为 2.041 V。

(1) 试写出电极反应及电池反应;

(2) 求 $b = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液的平均活度 a_{\pm} 及平均活度系数 γ_{\pm} ;

(3) 求电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

6、(10分) 催化剂的吸附性质对催化反应十分重要。今已知在 500 K 时, 氧气在某催化剂上的吸附达平衡, 平衡压力为 233047 Pa。实验测得吸附和脱附速度常数分别为 $0.475 \text{ MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 0.363 s^{-1} , 试求: (吸附过程服从兰格缪尔等温式)

- (1) 吸附系数 b ;
- (2) 此时催化剂表面的覆盖率 θ ;
- (3) 若使该温度下催化剂表面覆盖率达到 40%, 氧气的压力应为多少?

7、(16分) 400 °C 时, 分解反应 $\text{NO}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 可以进行完全, 其速率方

程为 $-\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = kC_{\text{NO}_2}^2$ 。速率常数 k 与温度 T 的关系为:

$$\lg[k / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})] = -\frac{5594.4}{T/\text{K}} + 8.8$$

- (1) 试求此反应的活化能 E_a 和指前因子 A ;
- (2) 计算 400 °C 反应的速率常数 k ;
- (3) 若在 400 °C 时将压力为 26.7 kPa 的 NO_2 通入反应器中, 并发生上述反应, 试求总压达到 32.0 kPa 所需的时间。(设气体服从理想气体状态方程)