

常州大学

2011 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

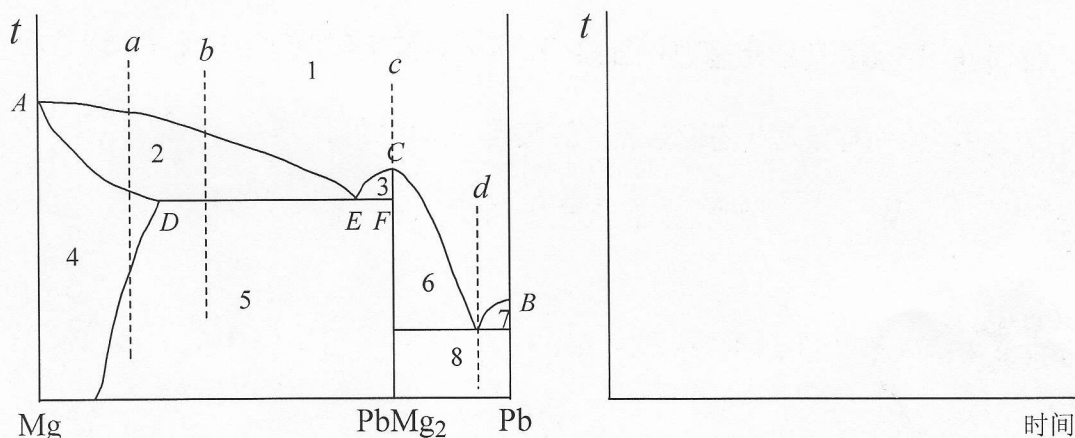
注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、简答题 (共 6 题, 每题 4 分, 共计 24 分)

1. 中压以下, 多数气体可视为范德华气体。请写出范德华方程, 并说明其中两个修正项的含义。
2. 如何理解化学势? 举一简单例子说明化学势判据的应用。
3. 对于合成氨反应, 试利用化学平衡原理阐述温度和压力对氨气平衡产率的影响。
4. 氢气燃料电池的反应即为水的合成反应, 请写出该原电池的图解式, 并标明正负极。
5. 试简述溶胶的电动现象, 并说明溶胶带电的主要原因。
6. 试简述零级反应的主要动力学特征。

二、相图分析题 (共 1 题, 每题 14 分, 共计 14 分)

由金属 Mg 和 Pb 二组分形成的合金系统相图如下:



(1) 请填下表:

区域、点或线	1	2	4	6	点 C	线 DEF
平衡共存相态	①	③	⑤	⑦	⑨	(11)
自由度	②	④	⑥	⑧	⑩	(12)

- (2) 分别绘出从 a 、 b 、 c 、 d 点冷却的步冷曲线
(此题表格按序号写在答题纸上, 步冷曲线按 a , b , c , d 绘制在答题纸上)

三、证明题 (共 1 题, 每题 12 分, 共计 12 分)

试从热力学基本方程式出发, 推导出恒压或恒容条件下熵随温度的变化关系:
 $(\partial S / \partial T)_p = C_p / T$, $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T$ 。

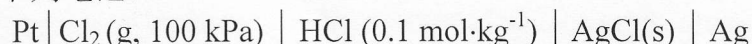
四、计算题 (共 7 题, 每题 分, 共计 100 分)

- (15 分) 已知甲醇在 101.325 kPa 下的沸点为 64.65 °C, 在此条件下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 35.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。今将 40.53 kPa, 64.65 °C 的甲醇蒸气 1 mol, 先恒温可逆压缩至 101.325 kPa, 再恒温恒压下凝结为液态甲醇。求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 及 ΔG 。
- (12 分) 水 (H_2O) 和氯仿 (CHCl_3) 在 101.325 kPa 下的正常沸点分别为 100 °C 和 61.5 °C, 摩尔蒸发焓分别为 40.668 和 29.50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并设为常数。试计算: (1) 两液体具有相同饱和蒸气压时的温度以及蒸气压; (2) 若氯仿不溶于水, 求将水和氯仿置于烧瓶中进行水蒸气蒸馏时的馏出温度(外压为一个大气压, 仅需列出计算式)。
- (15 分) 化工精馏操作中涉及到气液平衡。已知甲苯 (A)、苯 (B) 在 90 °C 下纯液体的饱和蒸气压分别为 54.22 和 136.12 kPa。两者可形成理想液态混合物。今取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中, 始态为一定压力下 90 °C 的液态混合物。在恒温 90 °C 下逐渐降低压力, 试计算:
 - 始态液态混合物的摩尔组成 (甲苯和苯的分子量分别为 92.141 和 78.114);
 - 压力降到多少时开始产生气相 (第一个气泡), 此气相的组成为若干?
 - 压力降到多少时, 液相恰好消失, 最后一滴液相的组成又为多少?
- (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。现研究一气相反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, 反应有关的热力学数据如下:

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-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。试求该反应在 773 K 时的平衡常数 K^\ominus 以及操作压力 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. (18 分) 对下列电池:



已知 $\text{AgCl}(\text{s})$ 在 25 °C 的标准摩尔生成焓是 $-127.068 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Ag 、 $\text{AgCl}(\text{s})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 在 25 °C 的标准熵分别为: 42.55、96.2 和 223.07 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试写出并计算 25 °C 时

- 电极和电池反应;
- 电池的标准电动势 E^\ominus 和电动势 E ;
- 电池电动势的温度系数及 1 mol $\text{AgCl}(\text{s})$ 分解时的可逆热 Q_r ;
- $\text{AgCl}(\text{s})$ 的分解压力。

6. (10分) 设油酸钠稀溶液的表面张力 γ 与溶质活度 a 间呈线性关系 $\gamma = \gamma_0 - ba$, 式中 γ_0 为纯水的表面张力, 已知 298 K 时 $\gamma_0 = 0.072 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, b 为常数。实验测得 298 K 某油酸钠稀溶液的表面吸附量 $\Gamma = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$, 试根据 Gibbs 吸附公式计算此时溶液的表面张力 γ 。
7. (18分) 研究反应动力学可以对不同温度压力条件下反应的进度有所了解。现已知乙烯热分解反应 $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ 为一级反应, 在 1073 K 反应 10 hr 后有 50% 的乙烯分解。已知该反应的活化能为 $250.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试计算:
- (1) 1073 K 时反应的速率常数;
 - (2) 此反应若在 1273 K 下进行, 则此时使乙烯分解率达到 40% 将需时若干?
 - (3) 若使乙烯在 6 hr 时的转化率为 1/3, 则相应的温度应控制在多少?
(假设温度对活化能、指前因子和反应级数均无影响)