

江苏工业学院

2009年攻读硕士学位研究生入学考试(初试)试卷

考试科目: 物理化学 (本科目总分 150 分, 考试时间 3 小时)

请考生注意: 试题解答请务必写在专用“答题纸”上; 其它地方的解答将视为无效答题, 不予评分。

一、(共 12 题, 共计 30 分)

- 1、一般地说, 难液化的气体如 H_2 、 N_2 等, 其临界温度_____。(较高、较低)
- 2、理想气体从同一初态开始, 分别经历绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀过程发生相同的体积变化, 则该气体经_____过程后, 其终态温度更低。
- 3、将 $-5^\circ C$ 的低压水蒸气恒温加压时, 可能出现的相态变化为_____。
- 4、热力学基本方程 $dG = -S dT + V dp$ 的适用条件是_____。
- 5、乙苯脱氢制苯乙烯的反应为 $C_6H_5C_2H_5(g) \rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$, 当在原料气中掺入水蒸气后, 将使苯乙烯的产率_____。(提高、降低、不变)
- 6、一原电池的电池反应为 $2Br^- + Cl_2(p^\theta) \rightleftharpoons Br_2(l) + 2Cl^-$, 则此原电池的表示式为_____。
- 7、电池充放电时, 电极要发生极化现象。极化现象主要有两种, 它们是_____和_____。
- 8、原电池放电时, 随着电流密度增加, 其阳极电位将_____, 阴极电位将_____, 端电压_____。
- 9、与蒸气达平衡的平面液体中有一半径为 r 的气泡。已知平面液体的饱和蒸汽压为 p , 气泡中的饱和蒸汽压为 p_r , 若忽略液体对气泡的静压力, 则 p_r _____ p 。(>、=、<)
- 10、试写出物理吸附与化学吸附的三个主要区别 (1) _____; (2) _____; (3) _____。
- 11、胶粒的 ξ 电位又称_____电位, 其 $|\xi|$ 越高, 溶胶的稳定性越_____ (强、弱), 加入电解质, 可使 $|\xi|$ _____ (升高或降低), 而其稳定性_____ (增强或减弱)。

12、甲、乙两个不同的化学反应,其活化能之间的关系为 $E_{a(\text{甲})} > E_{a(\text{乙})}$ 。若将两者的温度都从 T_1 升至 T_2 , 则_____反应的速率增加得更快。(甲、乙)

二、 (16分)

(1) 25°C时, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus = -1411.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

(2) 已知 25°C时乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二甲醚 $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus[(\text{CH}_3)_2\text{O}, \text{g}] = -184.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 25°C时二甲醚的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus[(\text{CH}_3)_2\text{O}, \text{g}]$ 。

三、 (12分) 2mol 双原子分子理想气体, 由 300K、100kPa 的初态连续经历如下的过程变化到终态:

- (1) 先恒容加热至 600K;
- (2) 再恒压冷却至 500K;
- (3) 又绝热可逆膨胀至 400K.

试求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

四、 (12分)

(1) 101.325kPa 下, -5°C 的过冷 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 凝固成 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$ 的熵变为 $-35.48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 焓变为 $-9874 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知 -5°C 时固态 C_6H_6 的饱和蒸气压为 2.28kPa, 试求 -5°C 时过冷 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的饱和蒸气压。

(2) 已知 20°C 时, 液态 C_6H_6 的饱和蒸气压为 9.96 kPa, 蒸发热为 $33.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设蒸发热不随温度而变化, 试据所给数据估算 -5°C 时过冷 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的饱和蒸气压。

五、 (10分) 在温度 $T\text{K}$ 时, 纯物质液体 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 P_A^* 和 P_B^* , 并且 $P_A^* > P_B^*$, 设二者可以形成理想溶液(即理想液态混合物)。试证明此温度下溶液的蒸气总压 $P_{\text{总}}$ 介于 P_A^* 与 P_B^* 之间。

六、(12分)在 400~500K 温度范围内,反应 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 的标准摩尔反应吉氏函数服从如下方程:

$$\Delta_r G_m^\ominus = (83.68 \times 10^3 - 14.52T \ln T - 72.26T) J \cdot mol^{-1}$$

(1) 450K 时将 PCl_5 放入抽空的密闭容器中,若平衡时总压为 101.325kPa,试计算 PCl_5 的转化率。

(2) 计算 450K 时该反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

七、(16分)水(A)和异丁醇(B)可形成液相部分互溶系统,在 101.325kPa 下水和异丁醇的沸点分别为 100°C 和 118°C,其最低共沸温度为 90.0°C。在此温度下,液、液、气三相的平衡组成(以 w_B 计)分别为水相 0.10,醇相 0.75,气相 0.65。

(1) 试画出该系统气、液、液三相的平衡相图的大致形状,并在图上标明各相区内存在的相。

(2) 试计算在 101.325kPa 下,系统中三相共存时的自由度数(F),计算时须列出计算式。

(3) 将 w_B 为 0.30 的 A 和 B 的混合物 500g,加热至温度刚要达到 90.0°C,试计算各相的质量。

(4) 若将 w_B 为 0.08 的溶液精馏,当塔板数足够多时,塔顶和塔底各得到什么?

(5) 采用特殊的工艺流程,可使该部分互溶系统中的 A 和 B 实现完全分离。试画出该工艺流程的示意图。

八、(16分)已知 25°C 时电池 $(-) Zn | ZnCl_2 (0.01 mol \cdot kg^{-1}) | AgCl (s)$

$| Ag (+)$ 的电动势为 1.1566V,

$E^\ominus \{ Zn^{2+} | Zn \} = -0.7620V$, $E^\ominus \{ Cl^- | AgCl (s) | Ag \} = 0.22216V$ 。

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应;

(2) 求此 $0.01 mol \cdot kg^{-1} ZnCl_2$ 溶液的离子平均活度 a_{\pm} , 离子平均活度因子 γ_{\pm} 以及 $ZnCl_2$ 作为整体的活度 a_{ZnCl_2} 。

(3) 若有 1mol Zn 进行电池反应, 电池最多可输出多少电功?

(4) 已知 AgCl 的溶度积 $K_{sp} = 1.75 \times 10^{-10}$, 试求 $E^\ominus \{ Ag^+ | Ag \}$ 。

九、(12分)

(1) 273K 时, 用木炭吸附 CO 气体。实验测得, 当 CO 的平衡压力分别为 24.0 和 41.2kPa 时, 每 kg 木炭吸附 CO 的平衡吸附量分别为 5.567×10^{-3} 和 $8.668 \times 10^{-3} \text{dm}^3$ (STP)。设该吸附服从兰格缪尔吸附等温式, 试计算当木炭表面覆盖率达 70% 时, 相应的 CO 的平衡压力是多少?

(2) 实验测得, H_2 在洁净钨表面上的吸附热随表面覆盖率的增加而逐渐减小。试简明回答产生这种现象的原因是什么?

十、(14分) 某温度下, 纯 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 于体积为 V 的容器中发生如下分解反

应: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 此温度下反应的半衰期为 $1.40 \times$

10^3s , 且与反应物的初始压力无关。

(1) 求反应的速度常数。

(2) 若 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 的初始压力为 $60.0 \times 10^3 \text{Pa}$, 试求反应开始 10s 和 600s 时系统的总压。