

# 华侨大学 2013 年硕士研究生入学考试专业课试卷

(答案必须写在答题纸上, 可携带计算器)

招生专业 应用化学  
科目名称 物理化学(工科) 科目代码 833

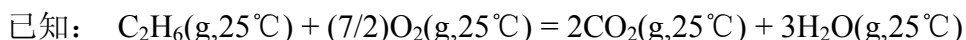
## 一、选择题 (共 8 题 24 分)

1. 3 分

1 mol 范德华气体从  $T_1, V_1$  绝热自由膨胀至  $T_2, V_2$ , 设定容热容  $C_V$  为常数, 则过程的熵变应为: ( )

- (A)  $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$
- (B)  $\Delta S = nR \ln[(V_2-b)/(V_1-b)]$
- (C)  $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln[(V_2-b)/(V_1-b)]$
- (D)  $\Delta S = 0$

2. 3 分



$$\Delta_r U_m = -1099 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}: \text{C}_2\text{H}_6 \ 33.47; \text{H}_2\text{O} \ 25.94; \text{O}_2 \ 20.08; \text{CO}_2 \ 23.85$$

若反应物的初始温度为  $25^\circ\text{C}$ , 当 0.1 mol 乙烷与 1 mol  $\text{O}_2$  在完全绝热的弹式量热计中爆炸后的最高温度应为多少 ( $C_V$  与  $T$  无关)。 ( )

- (A) 341 K
- (B) 4566 K
- (C) 4591 K
- (D) 4318 K

3. 3 分

某气体的状态方程为  $p[(V/n)-b]=RT$ , 式中  $b$  为常数,  $n$  为物质的量。若该气体经一等温过程, 压力自  $p_1$  变至  $p_2$ , 则下列状态函数的变化, 何者为零? ( )

- (A)  $\Delta U$
- (B)  $\Delta H$
- (C)  $\Delta S$
- (D)  $\Delta G$

招生专业 应用化学

科目名称 物理化学(工科)

科目代码 833

4. 3分

10°C时,苯甲酸在水中的溶解度  $S_1=0.207$ ,30°C时为  $S_2=0.426$ 。每摩尔苯甲酸的平均溶解热为: ( )

(A) 6 400 J (B) 12 000 J

(C) 36 740 J (D) 25 100 J

5. 3分

质量摩尔浓度为  $m$  的  $H_2SO_4$  水溶液, 其离子平均活度  $a_{\pm}$  与平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  及  $m$  之间的关系是: ( )

(A)  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$  (B)  $a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} m$

(C)  $a_{\pm} = \sqrt[4]{27} \gamma_{\pm} m$  (D)  $a_{\pm} = 4\gamma_{\pm}^3 m^3$

6. 3分

298 K 时, 电池  $Pt, H_2 | H_2SO_4(m) | Ag_2SO_4 | Ag$  的电动势为 0.627 V,

$\frac{1}{2} Ag_2SO_4 + e^- = Ag + \frac{1}{2} SO_4^{2-}$  的电极电势为 0.627 V, 而  $Ag^+ + e^- = Ag$  的电极电势

$E^{\ominus}(Ag^+ | Ag) = 0.799$  V, 则  $Ag_2SO_4$  的活度积为: ( )

(A)  $3.8 \times 10^{-17}$  (B)  $1.2 \times 10^{-3}$

(C)  $2.98 \times 10^{-3}$  (D)  $1.53 \times 10^{-6}$

7. 3分

25°C 电极的反应为  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$ , 其标准电极电势为 0.68 V,

而  $\phi^{\ominus}(OH^-, H_2O/O_2) = 0.401$  V, 则电极反应为  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$  的电极,

在 25°C 时的标准电极电势  $\phi^{\ominus}$  为: ( )

(A) 1.778 V (B) 0.279 V

(C) 1.081 V (D) 0.2576 V

招生专业 应用化学

科目名称 物理化学(工科)

科目代码 833

8. 3分

电池  $\text{Na}(\text{Hg})(a)|\text{NaCl}(m_1)|\text{AgCl}+\text{Ag}—\text{Ag}+\text{AgCl}|\text{NaCl}(m_2)|\text{Na}(\text{Hg})(a)$ ,  $m_1=0.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,1}=0.875$ ,  $m_2=0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,2}=0.780$ , 在 298 K 时电池的电动势为: ( )

(A) 0.0384 V

(B) 0.0768V

(C) 0.0413 V

(D) 0.154 V

## 二、填空题 ( 共 12 题 48 分 )

9. 4分

一绝热容器分成两部分,分别置入同温同压的 1 mol  $\text{O}_2$  和 1 mol  $\text{N}_2$ (均为理想气体),抽去隔板后使两种气体混合达到平衡,始态与终态的热力学概率之比 ( $\Omega_1/\Omega_2$ ) 为\_\_\_\_  
(1)\_\_\_\_\_

10. 4分

已知在氧的压力为 101 325 Pa, 25°C 时, 1000 g 水中溶解 0.001 15 mol  $\text{O}_2$  气。则当氧的活度为 1 时, 氧气的平衡压力为\_\_\_\_(2)\_\_\_\_\_。

11. 4分

298 K 下 CO 在水中溶解时亨利系数  $k=5.79\times 10^6 \text{ kPa}$ , 若将含 CO 30%(体积分数)的水煤气在总压力为  $p^3$  下用 298 K 的水洗涤, 则每用 1  $\text{m}^3$  水损失多少 CO 为\_\_\_\_(3)\_\_\_\_\_。

12. 4分

某气体的状态方程为:  $pV_m=RT + Bp$ ,  $f$  为逸度。其  $\ln(f/p^3)$  的表示式为\_\_\_\_(4)\_\_\_\_\_, 逸度系数  $\gamma$  表示式为\_\_\_\_(5)\_\_\_\_\_。

招生专业 应用化学  
科目名称 物理化学(工科) 科目代码 833

13. 4分

在 HCl 浓度为  $c_1$  与  $\text{BaCl}_2$  浓度为  $c_2$  的混合溶液中, 若已知  $\lambda_m^\infty(\text{H}^+)$ 、 $\lambda_m^\infty(\text{K}^+)$ 、 $\lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ , 则氢离子迁移数可表示成: (6)。

14. 4分

(a) 定温下, 比较  $\text{H}^+$ ,  $\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$  这四种离子在无限稀释水溶液条件下的摩尔电导率, 哪个最大? (7)

(b) 相同温度下, 各种不同钠盐的水溶液中, 钠离子的迁移数是否相等? (8)

15. 4分

某电池在  $p^\ddagger$  时电动势与温度的关系为  $E/\text{mV} = -68.00 - 0.312(T/\text{K} - 298)$ , 298 K 时电池的电动势  $E = \underline{(9)}$ , 当输出 2 mol 电子电量时, 电池反应的  $\Delta_r H_m = \underline{(10)}$ ;  $\Delta_r S_m = \underline{(11)}$ 。当输出 1 mol 电子电量时, 电池的电动势  $E = \underline{(12)}$ ; 电池反应的  $\Delta_r H_m = \underline{(13)}$ ;  $\Delta_r S_m = \underline{(14)}$ 。

16. 4分

已知电池  $\text{Ag}(\text{s})|\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{H}_2(p^\ddagger), \text{Pt}$  在 298 K 时的  $E_1$  和  $E_1^\ddagger$  分别为 -0.70 V 和 -0.63 V, (设各物质的活度与浓度无关, 活度系数均为 1), 则在 308 K 时,  $E_2 - E_2^\ddagger$  值为: (15)。

17. 4分

一级反应半衰期与反应物起始浓度关系 (16)。

在一定温度下, 某化学反应的平衡转化率为 33.3%, 在相同反应条件下, 当有催化剂存在时, 其反应的平衡转化率 (17)。

招生专业 应用化学  
科目名称 物理化学(工科) 科目代码 833

18. 4分

$2A+B=2C$  已知反应某一瞬间,  $r_A=12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , 则  
 $r_B=$  \_\_\_\_\_ (18),  $r_C=$  \_\_\_\_\_ (19)。

19. 4分

从吸附的角度考虑催化剂的活性取决于 \_\_\_\_\_ (20), 一个好的催化剂应是 \_\_\_\_\_ (21)。

20. 4分

$25^\circ\text{C}$ 时, 水的表面张力为  $0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 将一玻璃管插入水中, 水面上升  $5 \text{ cm}$ , 此毛细管半径为 \_\_\_\_\_ (22)。

### 三、计算题 (共 6 题 54 分)

21. 9分

$2 \text{ mol}$  苯和  $3 \text{ mol}$  甲苯在  $25^\circ\text{C}$  和  $101.325 \text{ kPa}$  下混合, 设体系为理想液体混合物, 求该过程的  $Q$ ,  $W$  及  $\Delta_{\text{mix}}U$ ,  $\Delta_{\text{mix}}H$ ,  $\Delta_{\text{mix}}G$ ,  $\Delta_{\text{mix}}A$ ,  $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

22. 9分

在  $T=1000 \text{ K}$  时, 理想气体反应  $2\text{SO}_3(\text{g})=2\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$  的  $K_c(1)=0.0035 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求:

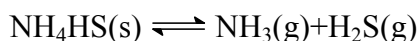
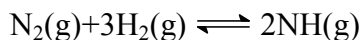
- (1) 该反应的  $K_p(1)$
- (2)  $\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g})$  的  $K_p(2)$  和  $K_c(2)$ ;
- (3)  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  的  $K_p(3)$  和  $K_c(3)$ 。

招生专业 应用化学

科目名称 物理化学(工科) 科目代码 833

23. 9 分

有下列化学反应存在:



在一定温度下,一开始向反应容器中加入  $\text{NH}_4\text{HS}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  两种固体以及物质的量之比为 3:1 的氢气与氮气。试计算达到平衡时组分数和自由度数。

24. 9 分

利用反应  $\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s})$  作成锌氧电池,试计算 298 K 时的标准电动势及其温度系数。已知上述反应 298 K 时的:

$$\Delta_r H_m^\ominus = -347.980 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_m^\ominus = -100.200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25. 9 分

某一级反应 40°C 时完成 20% 需 15min, 已知其活化能为  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 使 15 min 内反应能完成 50%, 问反应温度控制在多少为宜?

26. 9 分

在中等压力下,物质的量为  $n$  的气体遵循以下物态方程:

$$pV(1 - \beta p) = nRT$$

其中  $\beta$  与气体本性及其温度有关,请求算 16 g  $\text{O}_2$  在 273 K 下,从 1013.25 kPa 降到 101.325 kPa 时的  $\Delta G$ 。已知  $\text{O}_2$  的  $\beta = -9.277 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 。

招生专业 应用化学

科目名称 物理化学(工科)

科目代码 833

四、问答题 (共 4 题 24 分)

27. 6 分

试用相律分析, 在保持恒温下向  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体分解达平衡的体系中通入  $\text{HCl}(\text{g})$  后, 体系压力是否改变?

28. 6 分

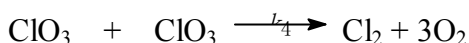
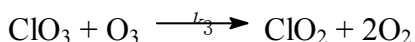
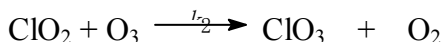
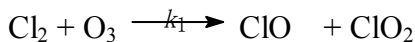
某实际气体遵循下列物态方程,  $pV_m = RT + \alpha p$  ( $\alpha > 0$  的常数)。证明该气体的  $C_{V,m}$  与体积无关。

29. 6 分

$25^\circ\text{C}$  时, 质量摩尔浓度  $m = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  水溶液正负离子的平均活度系数  $\gamma_{\pm} = 0.099$ , 试问此水溶液中正负离子的平均活度  $a_{\pm}$  及  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  的整体活度各为若干。

30. 6 分

氯催化臭氧分解的历程如下:



由此推得  $r = k[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}$ , 其中  $k = 2k_3\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}$

求此反应的表现活化能与各步基元反应活化能的关系。