

485,  $R=8.314$ 

合肥工大 2000 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

一、(30 分) 综合填空题 (选做 15 题):

1. 下列物质中标准生成焓为零的物质是 石墨, 金刚石,  $O_2$ ,  $CO_2$ , 叶绿素, 其标准燃烧焓的物质有  $CO_2$ 2. 吉布斯函数  $G = U - pV + T(\partial G/\partial T)_p$ ,  $(\partial G/\partial T)_p = -S$ ,  $(\partial G/\partial p)_T = V$ 3. 组成和压力不变条件下, 随着温度下降, 封闭系统的  $S$  和  $G$  将分别 ↓ 和 ↑4. 系统经不可逆循环过程  $Q = -5000J$ , 则该过程的  $W + 10\Delta U = 5000J$ 5.  $KNO_3$  在 298K, 101.325kPa 下溶于水, 该过程吸热 0.72  $\Delta S > 0$ 6. 对于封闭系统的任何过程, 下述不正确的为  $\Delta S = -\Delta S_{环}$ 7. 60 kPa 下  $NH_4HS(s)$  部分分解达平衡, 则组分数 1, 相数 2 和自由度 08.  $ZnCl_2$  的稀溶液, 其溶剂的平均活度系数  $\gamma_{\pm} = -3.11 \times 10^{-4}$ , 则整数  $X = 4$ 9. 摩尔电导率  $\Lambda_m$  与电解质浓度的关系式为  $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$ ,  $\Lambda_m(0.5 \text{ mol/L}) = 0.01204$ 10. 可逆电池  $Pt|H_2(200.0 \text{ kPa})|HCl(0.100 \text{ mol/L})||H_2(40.0 \text{ kPa})|Pt$ , 在 298.2K 下的电动势  $E = 0.0316V$ 11. 电池  $Ag|AgCl(s)|KCl(0.100 \text{ mol/L})||Ag^+(aq)|Ag$  中用作盐桥的电解质为  $KNO_3$ 12. 微小液滴承受压力 大于 气相压力, 若  $r=10^{-8}m$  时  $\Delta p=11800Pa$ , 则  $r=10^{-7}m$  时  $\Delta p=1180Pa$ 13. 朗格缪尔吸附中  $\theta=1/2$  和  $\theta=1/4$  对应的气相压力分别为  $p_1$  和  $p_2$ ,  $b$  为吸附常数, 则  $p_1 = 2p_2$ ,  $b^{-1} = 1/p_1$ 14.  $p_r$  和  $p$  分别为液滴半径为  $r$  和无穷大的蒸气压, 则  $\ln(p_r/p)$  与界面张力成 正比, 与液体密度成 反比15. 接触角可用公式  $\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}$  计算, 固气界面张力大于固液界面张力时,  $\theta < 90^\circ$ , 称液体 润湿 固体16. 配分函数的折因子性质的数学表示式为  $q = \frac{Q}{N}$ 17. 摩尔熵增加  $3.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , 则系统微态数比值  $\Omega_2/\Omega_1 = 10$ 18. 热力学函数  $U, H, S, G, C_p$  中, 其数值与能量零点选择无关是  $U$  和  $C_p$ 19. 某气相反应具有下列机理:  $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_2} C, C \xrightarrow{k_3} D$ , 用稳态法导出反应的速率方程为  $dC/dt = \frac{k_1 k_2 A}{k_2 + k_3}$ 二、(12 分) 2.00 mol 双原子分子理想气体经下述不同过程到达各自的终态, 始态均为 300 K, 100 kPa, 计算下述各过程的  $W, \Delta H, \Delta S$  和  $\Delta G$ , 已知始态摩尔熵为  $200J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $C_{v,m} = 2.5R, R = 8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 

1. 恒温可逆压缩至 400 kPa:

 $W = -p \Delta V = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$  $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1), \Delta S = nR \ln \frac{p_2}{p_1}, \Delta G = \Delta H - T\Delta S$  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S$

2. 恒容可逆冷却至 200 K;

三、(12分) 在气液平衡的 370.0 K 和 100.0 kPa 下, 某物质 B 的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  为 29.47 kJ·mol<sup>-1</sup>, 假定蒸气为理想气体, 液体体积可以忽略不计, 且  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  与温度无关

1. 在 370.0 K、100.0 kPa 下 1 摩尔液态 B 蒸发为气体, 计算该过程的  $\Delta G$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta S$ ;
2. 将 370.0 K、100.0 kPa 的 1 摩尔液态 B 注入一真空容器中, 蒸发成 370.0 K、50.0 kPa 的气体, 计算该过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta G$ ;
3. 计算 350.0 K 下液态 B 的饱和蒸气压。

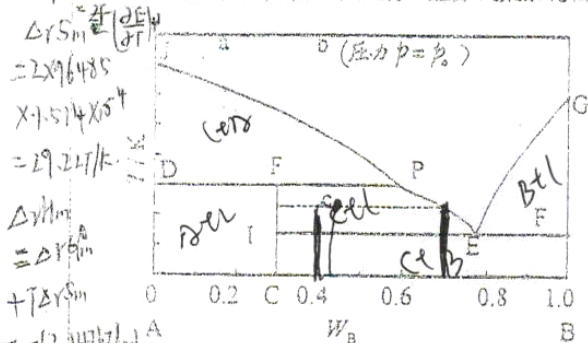
四、(10分) 理想气体反应  $A_2 \rightleftharpoons 2A$  在温度 290 K 和 350 K 下的标准平衡常数  $K^\ominus$  和  $K^\ominus$  分别为 0.0250 和 5.500。

1. 假定  $\Delta C_{p,m}$  与温度无关, 求反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和 290 K 下的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;
2. 计算 100.0 kPa、350 K 下混合气体的密度, 已知摩尔质量  $M_A = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五、(12分) 电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(100.0 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$  的电动势与温度  $T(\text{K})$  的关系为:  $E/V = 0.3724 - 1.514 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298.2)$

1. 写出  $z=2$  时的电极反应和电池反应;
2. 计算 298.2 K 该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

六、(12分) 在常压下, 某二组分凝聚系统相图如下:

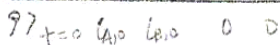


1. 在图中各相区内标明相数、相态(含具体物质)和自由度数;

2. 画出 a、b 点冷却的步冷曲线, 将 100g 含 B 40% 的溶液自 b 点冷却, 求系统到达 c 点时析出固体的质量; 该固体为何物?

七、(12分) 对于反应  $A+B \rightarrow D+P$ ,  $-dC_A/dt = kC_A C_B$ , 在 300 K 且 A 和 B 初始浓度均为  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下, 半衰期为 200.0 min。

1. 计算该反应的速率常数  $k$ ;
2. 当 A 和 B 均从另一初始浓度  $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  降至  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算反应时间;
3. 当  $C_{B,0} = 2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_{A,0} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 活化能为  $60.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算 310 K 时 A 的半衰期。



$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A,0} C_{B,0}}{C_A C_B}$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{dt} = k(C_{A,0} - X)(C_{B,0} - X)$$

$$\Rightarrow kt = \frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}} \ln \frac{C_{A,0}(C_{B,0} - X)}{C_{B,0}(C_{A,0} - X)}$$

八、过饱和溶液作为恒压过程。

$$Q_p = \Delta H = n \Delta_{\text{vap}} H_m$$

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = 106.68 \text{ J/K}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - p \Delta V$$

$$= \Delta H - nRT = 36.394 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \frac{RT_1 T_2 \ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus)}{T_1 - T_2} = 75.86 \text{ kJ}$$

$$-RT \ln K_1^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T_1 \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Rightarrow \Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T_1} = 230.9 \text{ J/K}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus = -9.89 \text{ kJ}$$

$$A_2 \rightleftharpoons 2A$$

$$K = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = 5.5$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{2 \times 11.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 1.12 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$

$$p = \frac{m}{V} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 7.67 \text{ kg/m}^3$$