

中国科学技术大学
一九九九年招收硕士学位研究生入学考试试卷
试题名称: 物理化学

选择题部分 (共五题, 每题 2 分)

- (1) 1 mol 理想气体在 100 °C 作如下等温膨胀变化: 初态体积 25 dm³, 终态体积 100 dm³。先在外压恒定为体积等于 50 dm³ 时的压力下膨胀到 50 dm³, 再在外压恒定为终态压力下膨胀到 100 dm³。整个变化所做膨胀功为: ()
(A) 3101 J, (B) 5724 J, (C) 2573 J, (D) 4208 J。
- (2) 373.15 K 和 p^\ominus 下, 水的蒸发潜热为 40.7 kJ·mol⁻¹, 1 mol 水的体积为 18.8 cm³, 1 mol 水蒸汽的体积为 30200 cm³, 在该条件下 1 mol 水蒸发为水蒸汽的 ΔU 为: ()
(A) 45.2 kJ, (B) 40.7 kJ, (C) 37.6 kJ, (D) 52.5 kJ。
- (3) 373.15 K 和 p^\ominus 下, 1 mol 水向真空汽化膨胀为 373.15 K 和 p^\ominus 的水蒸汽, 则该变化的 ΔG 为: ()
(A) 40.7 kJ, (B) 52.5 kJ, (C) 37.6 kJ, (D) 0。
- (4) 用界面移动法测定 H⁺ 离子的迁移率 (淌度), 在历时 750 秒后, 界面移动了 4.0 cm, 迁移管两极之间的距离为 9.6 cm, 电位差为 16.0 V, 设电场是均匀的, H⁺ 离子的迁移率为: ()
(A) $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (B) $5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
(C) $8.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (D) $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
- (5) 在稀的砷酸溶液中通入 H₂S 制备硫化砷 (As₂S₃) 溶胶, 该溶胶稳定剂是 H₂S, 则其胶团结构式是: ()
(A) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n \text{H}^+, (n-x) \text{HS}^-]^{x+} \cdot x \text{HS}^-$,
(B) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n \text{HS}^-, (n-x) \text{H}^+]^{x-} \cdot x \text{H}^+$,
(C) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n \text{H}^+, (n-x) \text{HS}^-]^{x-} \cdot x \text{HS}^-$,
(D) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n \text{HS}^-, (n-x) \text{H}^+]^{x+} \cdot x \text{H}^+$ 。

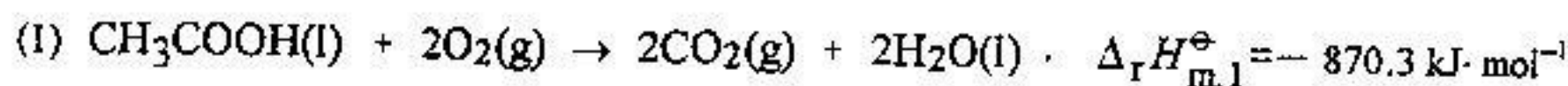
计算题部分

1 (9 分)

温度与压力分别为 298.15 K, p^\ominus 时, 已知下列反应的热效应:

试题名称: 物理化学

共 3 页, 第 1 页



求反应 $2\text{C(石墨)} + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH(l)}$ 的摩尔焓变 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = ?$

2 (10 分)

试应用麦克斯韦 (Maxwell) 关系式证明理想气体的内能与体积无关, 而仅是温度的函数

$\left[\text{即} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \right]$; 而范德华 (van der Waals) 气体的内能随体积的增大而增加

$\left[\text{即} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0 \right]$.

3 (10 分)

已知 25°C 时, 液态水的饱和蒸汽压为 3167 Pa , 试计算 25°C 、 p^\ominus 时, 1 mol 过冷水蒸汽变为同温同压下液态水的 ΔG , 并判断该变化是否自发。已知液态水的摩尔体积 $V_{\text{m}}(\text{l}) = 1.807 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4 (10 分)

苯的正常沸点为 80.1°C , 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ 之后, 苯的沸点升至 82.4°C 。已知苯与联苯的摩尔质量分别为 $M(\text{苯}) = 78.108 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $M(\text{联苯}) = 154.2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求: (1) 苯的沸点升高常数; (2) 苯的蒸发热 $\Delta_1^g H_{\text{m}}^\ominus$ 。

5 (9 分)

硝基苯和水组成完全不互溶二组分混合液。在 p^\ominus 下, 其沸腾温度为 99°C 。已知 99°C 时水的蒸汽压为 97.709 kPa 。水与硝基苯的摩尔质量分别为 $M_{\text{水}} = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $M_{\text{硝}} = 123.11 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将硝基苯进行水蒸汽蒸馏, 试求馏出物中硝基苯所占质量百分数。

6 (9 分)

已知反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH(g)} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g})$

在 457.4 K 时, $K_p^\ominus = 0.36$, 本反应的 $\Delta_r C_p = 0$, $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K}) = 6.150 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 500 K 时的 K_p^\ominus 。

7 (9 分)

设有某气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点。相邻能级的能量为 ϵ , 其统计权重为 2, 忽略更高能级,

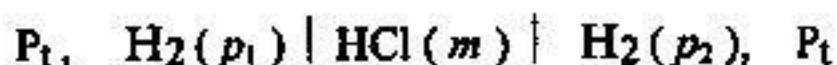
(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式;

(2) 设 $\epsilon = kT$, 求出相邻两能级上最可几分子数之比 N_1/N_0 的值;

(3) 设 $\epsilon = kT$, 试计算 1 mol 该气体的平均能量为多少? ($T = 298.15 \text{ K}$)。

8 (6 分)

下列电池

设氢气符合状态方程 $pV_m = RT + \alpha p$

式中 $\alpha = 1.481 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 且与温度、压力无关。当氢气的压力 $p_1 = 20.0 \times p^\ominus$, $p_2 = p^\ominus$ 时,

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算电池在温度为 293.15 K 时的电动势;
- (3) 温度恒定为 293.15 K, 发生 1 mol (1) 中写出的电池反应, 其可逆热效应 $Q_{R,m}$ 是多少?

9 (6 分)

298.15 K 时, 有一含 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 的、浓度都为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的中性溶液 ($\text{pH}=7$), 用 P_t 电极电解, 已知 $\varphi_{Zn^{2+}, Zn}^\ominus = -0.763 \text{ V}$, $\varphi_{Cd^{2+}, Cd}^\ominus = -0.403 \text{ V}$, 氢气的超电势 $\eta_{H_2} = 0.6 \text{ V}$,

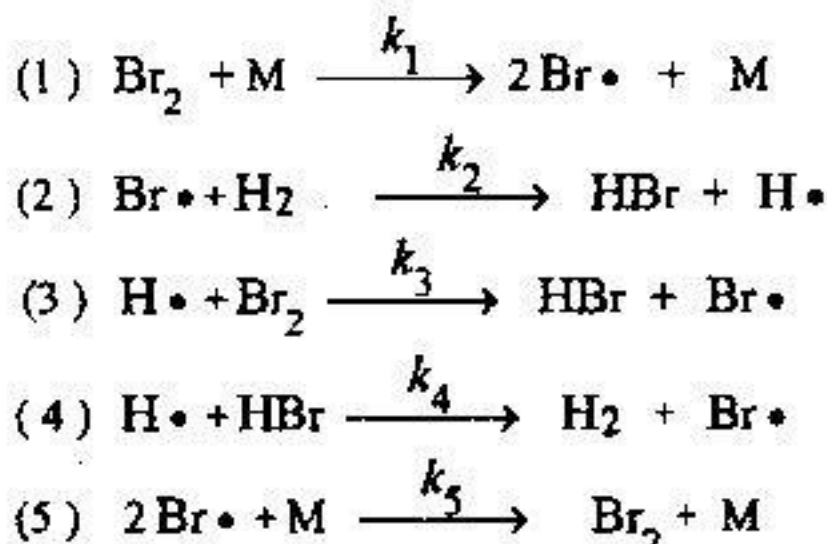
Zn 与 Cd 的超电势忽略不计,

- (1) 哪种金属首先在阴极上析出? 为什么?
- (2) 第二种金属刚析出时, 首先析出金属的浓度是多少?

10 (9 分)

气相反应 $H_2(g) + Br_2(g) \xrightarrow{k} 2HBr(g)$

的反应历程 (基元反应) 为:



用稳态近似法推出总包反应的动力学方程。

11 (6 分)

水中有一直径为 $1.000 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的水汽泡 (水面下附近, 并忽略水柱的静压力), 水的温度在沸点附近 (即将沸腾), 若该汽泡能顺利浮出水面, 汽泡的温度为多少? 该汽泡中有多少个水分子? (已知此时水的表面张力 $\gamma = 0.0580 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度 $\rho = 0.95 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水的摩尔质量为 $M = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的汽化热近似为常数 $\Delta_f^g H_m = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水汽近似为理想气体, 大气压力为 $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$)。