

中国科学院—中国科学技术大学

2000 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试卷

科目：物理化学

一、选择、填空题 (共 20 分)

- (2 分) 从统计热力学观点看, 功的微观本质是_____;
热的微观本质是_____。
- (2 分) 有理想气体反应达化学平衡 $A(g) + B(g) = 3C(g)$, 在等温下维持体系总压不变, 向体系中加入惰性气体, 平衡_____移动; 若将气体置于钢筒内加入惰性气体后平衡_____移动。
- (4 分) 离子迁移数 (t_i) 与温度、浓度都有关, 对 $BaCl_2$ 水溶液来说, 随着溶液浓度的增大, $t(Ba^{2+})$ 应_____, $t(Cl^-)$ 应_____; 当温度升高时, $t(Ba^{2+})$ 应_____, $t(Cl^-)$ 应_____。(填入增大或减小)
- (2 分) I_2 分子的振动能级间隔为 $0.43 \times 10^{-20} J$, 在 $25^\circ C$ 时, 某一能级与其较低能级上分子数的比值 $N_{i+1} / N_i =$ _____。
- (2 分) 298K 时正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图, 其斜率为 $-0.103 N \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot kg$, 正丁醇在浓度为 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 时的表面超量 Γ 为: _____。
- (5 分) 混合等体积的 $0.08 mol \cdot dm^{-3} KI$ 和 $0.1 mol \cdot dm^{-3} AgNO_3$ 溶液所得溶胶。
(1) 试写出胶团结构式: _____;
(2) 指明电泳方向: _____;
(3) 比较 $MgSO_4$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$ 电解质对溶胶的聚沉能力: _____。
- (3 分) 用渗透压测大分子化合物的摩尔质量属于_____均摩尔质量; 用光散射法得到的摩尔质量属于_____均摩尔质量; 沉降速度法得到_____均摩尔质量。
(A) 质均 (B) 数均 (C) Z 均 (D) 平均

二、计算题 (共 80 分)

1. (9 分)

已知 $1 mol$ 氢气的物态方程为: $P(V-b) = RT$ (b 为大于 0 的常数), 若该气体经一个绝热的自由膨胀过程由始态 (T_1, V_1) 到达终态体积 V_2 , 求:

- 终态的温度 T_2 ;
- 过程的 ΔU , ΔH , ΔS ;
- 计算说明该气体经节流膨胀后, 温度如何变化?

2. (8 分)

在 308.15K 乙醇(1) 和氯仿(2) 组成二组分溶液, 该溶液的蒸气压 P 与液相组成 X 、气相组成 Y 之间的关系, 由实验测得列表如下:

X	0.0000	0.0100	0.0500	0.2000	0.4000	0.5000	1.0000
Y	0.0000	0.0414	0.2000	0.5754	0.7446	0.7858	1.0000
P/P^\ominus	13706	14159	16212	25358	34291	36930	39343

假定蒸气为理想气体, 当乙醇在溶液中的摩尔分数为 0.6 时,

- (1) 以纯液为标准态, 计算乙醇和氯仿的活度及活度系数;
- (2) 以极稀溶液为标准态, 计算氯仿的活度和活度系数。

3. (6 分)

氦气的标准态摩尔熵 $S_m^\ominus(\text{Ar})$ 与温度的关系为: $S_m^\ominus/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 36.36 + 20.79 \ln T$ (T 为绝对温度), 计算 1mol 氦气在恒标准压 p^\ominus 下温度从 25°C 变为 50°C 时的 ΔG 。

4. (9 分)

已知 A、B 二组分体系在 p^\ominus 下的相图 (T-X 图) 如图 1。

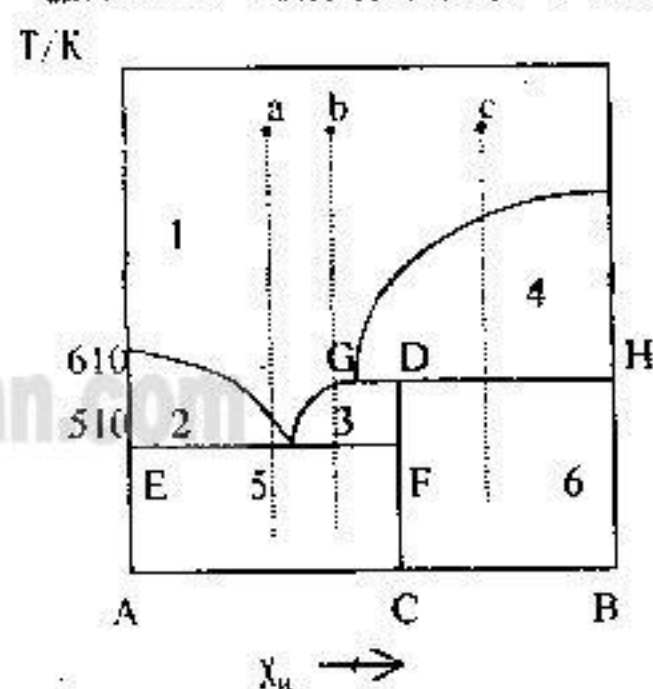


图 1. A、B 二组分体系的相图

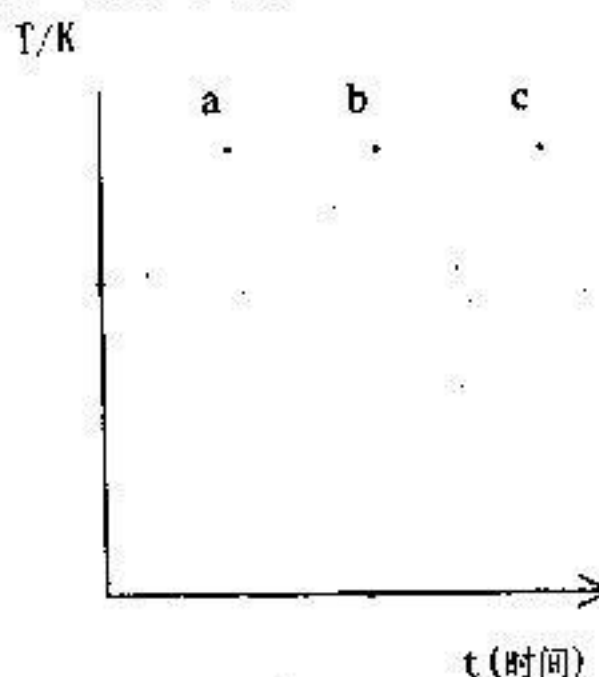


图 2. 步冷曲线图 (供解题之用)

- (1) 标出各区 (1-6) 的相态, 水平线 EF、GH 及垂线 CD 上的体系的自由度是多少?
- (2) 画出从 a、b、c 点冷却的步冷曲线 (可在图 2 上作)。

5. (8 分)

1atm 下 N_2O_4 的离解度在 60°C 时为 54.4%, 在 100°C 时为 89.2%, 试求反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的标准态摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。设在 60~100°C 温度范围内反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可视为常量。

6. (6 分)

求 298K 时下列电池的电动势和温度系数: $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq.})|\text{O}_2(\text{g}, p^\ominus)|\text{Pt}$
已知此时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成热为 $-285.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 生成吉布斯自由能为 $-237.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7. (8 分)

通过计算说明 25℃时被 CO_2 饱和了的水能否被还原成甲酸 HCOOH 。(1)以铂片为阴极；(2)以铅为阴极。已知在铂片上的氢超电势为 0，而在铅片上氢超电势为 0.6V，查表可知：

	$\Delta_f H_m^\ominus(298)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	—	130.67
$\text{O}_2(\text{g})$	—	205.10
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.85	70.082
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.42	213.76
$\text{HCOOH}(\text{l})$	-416.43	138.072

8. (8 分)

二甲醚的气相分解反应是一级反应： $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ，设反应能进行完全，813K 恒温下把二甲醚充入真空刚性反应球内，测量球内的压力随时间的变化，数据如下：

t/s	390	777	1587	3155	∞
P/kPa	40.8	48.8	62.4	77.9	93.1

试计算该反应在 813K 时反应速率常数 k ，半衰期 $t_{1/2}$ 。(理想气体假设)

9. (6 分)

实验测得气相反应 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow 2\text{B}(\text{g})$ 的速率常数 $k = 2 \times 10^{17} \exp(-349000/RT) \text{ s}^{-1}$ ， $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，温度为 1000K 时 $k_B T/h = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ，试求 1000K 时，该反应的活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 。

10. (6 分)

水在 293K 时的表面张力为 $7.27 \times 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度为 $998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，计算水在 293K、内半径为 $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 及 $1 \times 10^{-5} \text{ m}$ 的毛细管中上升的高度。已知 $g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ，接触角 $\theta = 0^\circ$ 。

11. (6 分)

在 298.15K 时， F_2 分子的转动惯量 $I = 32.5 \times 10^{-47} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ ，求 F_2 分子的转动配分函数和 F_2 气体的摩尔转动熵。 $(k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}, h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$