

杭 州 师 范 学 院

2006 年攻读硕士学位研究生入学考试题

学科专业: 有机化学

研究方向: _____

考试科目: 物理化学

说明: 1、命题时请按有关说明填写清楚、完整;

2、命题时试题不得超过周围边框;

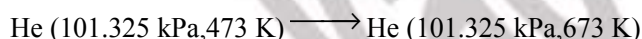
3、考生答题时一律写在答题纸上, 否则漏批责任自负;

本试卷可供选择的基本常数: 摩尔气体常数 $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 法拉第常数 $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1 \text{ atm}=101325 \text{ Pa}$

1. (15分) (1) 将 100°C 和 101325 Pa 的 1 g 水在恒外压 ($0.5 \times 101325 \text{ Pa}$) 下恒温汽化为水蒸气, 然后将此水蒸气慢慢加压(近似看作可逆地)变为 100°C 和 101325 Pa 的水蒸气。求此过程的 Q , W 和该体系的 ΔU , ΔH 。(100°C , 101325 Pa 下水的汽化热为 $2259.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)

(2) 将 100°C 和 101325 Pa 的 1 g 水突然放到 100°C 的恒温真空箱中, 液态水很快蒸发为水蒸气并充满整个真空箱, 测得其压力为 101325 Pa 。求此过程的 Q , W 和体系的 ΔU , ΔH 。(水蒸气可视为理想气体)

2. (15分) 计算 1 mol He (理想气体) 在下列状态变化过程中的 ΔH 和 ΔG 。



已知: $C_{p,m}[\text{He}(\text{g})] = (5/2)R$, 473 K 时 $S_m^\ominus[\text{He}(\text{g})] = 135.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. (15分) 电导池用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 标准 KCl 溶液标定时, 其电阻为 189Ω , 用

$0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的氨水溶液测其电阻值为 2460Ω 。用下列该浓度下的离子摩尔电导率数据计算氨水的解离常数。

$$\lambda_m(\text{K}^+) = 73.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \lambda_m(\text{Cl}^-) = 76.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\lambda_m(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \lambda_m(\text{OH}^-) = 196.6 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}。$$

4. (10分) 在 1000 K 时, 反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 的 $K_p = 1.43$, 设有一反应体系, 各物质的分压为: $p(\text{CO}) = 506.625 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 202.65 \text{ kPa}$, $p(\text{CO}_2) = 303.975 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2) = 303.975 \text{ kPa}$ 。

(1) 试计算此条件下反应的自由能变化 $\Delta_r G_m$;

(2) 已知在 1200 K 时, $K_p = 0.73$, 试判断反应的方向(设所有气体为理想气体)。

5. (15分) 电池 $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{Br}^- | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}$ 在 p^\ominus 下 298 K 附近时, 该电池电动势与温度的关系是:

$$E/\text{mV} = 68.04 + 0.312(T/\text{K} - 298)$$

写出通过 1 F 电量时电极反应与电池反应, 求算在 p^\ominus 和 25°C 时该电池反应的

$\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$, 若通过 2 F 电量则电池作电功为多少?

6. (15分)

对某一特定的一级反应在 27°C 反应时, 经过 5000 s 后, 反应物的浓度减少到初

始值的一半，在 37°C 时，经过 1 000 s，浓度就减半，计算：

(1) 27°C 时的反应速率常数

(2) 在 37°C 反应时，当反应物浓度降低到其初始值的四分之一时所需的时间

(3) 该反应的活化能

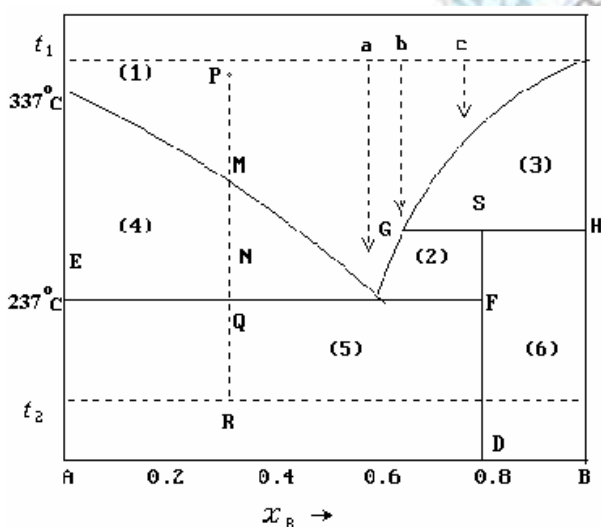
7. (15 分) 在温度 T 时，有两个由 A 和 B 组成的理想液态混合物。第一个含 1.00 mol A 和 3.00 mol 的 B，在该温度下，气液平衡时的总蒸气压为 101 325 Pa，第二个含 2.00 mol A 和 2.00 mol B，相应的平衡总蒸气压大于 101 325 Pa，当加 6.00 mol 组分 C 进入溶液 2 后，总压降到 101 325 Pa。已知纯 C 在该温度下的饱和蒸气压为 81 060 Pa，试计算纯 A 和纯 B 在该温度下的饱和蒸气压。

8. (15 分) 已知两组分 A 和 B 体系的相图如下：

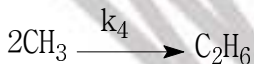
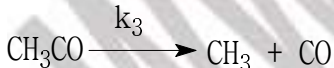
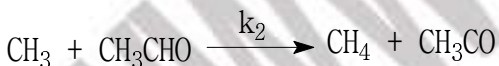
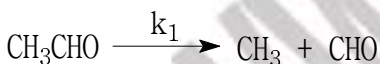
(1) 在图右部画出 a, b, c 表示的三个体系由 t₁ 温度冷却到 t₂ 的步冷曲线；

(2) 标出各相区的相态，水平线 EF, GH 及垂直线 DS 上体系的自由度；

(3) 使体系 P 降温，说明达到 M, N, Q, R 点时体系的相态和相数；



9. (15 分) 乙醛的分解反应 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$ 是由下面的几个步骤构成的



试用稳态近似法导出：

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 (k_1/2k_4)^{0.5} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1.5}$$

10. (10 分) 欲测下列电池的电动势，哪一极应与电位差计的(-)端相接，为什么？



11. (10 分) 水能完全润湿毛细管玻璃，现有一两端半径不同的毛细管，里面有少量水如图所示。

1. 试回答水在毛细管内如何运动，为什么？

试回答水在毛细管内如何运动，为什么？

