

杭 州 师 范 大 学

2011 年招收攻读硕士研究生入学考试试题

考试科目代码: 829

考试科目名称: 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;
4、
5、

本试题可选用的物理常数: $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $p^{\circ}=100\text{KPa}$

一. 计算题

1. 12 分

在一个有活塞的装置中, 盛有 298 K, 100 g 的氮, 活塞上压力为 $3.03975 \times 10^6 \text{ Pa}$, 突然将压力降至 $1.01325 \times 10^6 \text{ Pa}$, 让气体绝热膨胀, 若氮的 $C_{V,m}=20.71 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算气体的最终温度。此氮气的 ΔU 和 ΔH 为若干? (设此气体为理想气体)

2. 20 分

在 p° 和 373.15 K 下, 把 1mol 水蒸气可逆压缩为液体, 计算 Q , W , ΔU_m , ΔH_m , ΔF_m , ΔG_m 和 ΔS_m 。已知在 373.15 K 和 p° 下, 水的摩尔汽化热为 $40.691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. 12 分

已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 700°C 时的 $K_p^{\circ} = 0.71$, 若

(1) 反应体系中各组分的分压都是 $1.52 \times 10^5 \text{ Pa}$;

(2) 反应体系中 $p_{\text{CO}} = 1.013 \times 10^6 \text{ Pa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5.065 \times 10^5 \text{ Pa}$

$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 1.52 \times 10^5 \text{ Pa}$, 试判断反应的方向。

杭州师范大学硕士研究生入学考试命题纸

4. 15 分

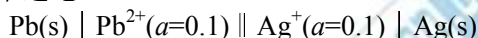
电导池用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 标准 KCl 溶液标定时, 其电阻为 189Ω , 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水溶液测其电阻值为 2460Ω 。用下列该浓度下的离子摩尔电导率数据计算氨水的解离常数。

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

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

5. 15 分

在 298 K 时有下述电池:



(a) 写出电极反应并计算其电极电势

(b) 计算电池的电动势和电池反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}$

已知 $\phi^{\text{S}}(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$, $\phi^{\text{S}}(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$

6. 12 分

25°C 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解作用的半衰期为 5 h 42 min。此数值与 N_2O_5 的起始压力无关。试求:

(1) 速率常数

(2) 作用完成 90% 所需的时间(以 h 为单位)

7. 12 分

液体 A 与液体 B 形成理想溶液。在 343.15 K 时, 1 mol A 和 2 mol B 所成溶液的蒸气压为 50.663 kPa, 若在溶液中再加入 3 mol A, 则溶液的蒸气压增加到 70.928 kPa, 试求:

(1) p_A^* 和 p_B^* 。

(2) 对第一种溶液, 气相中 A, B 的摩尔分数各为若干?

8. 12 分

氢在铁电极上超电势为 0.35 V, 阴极区电解液中二价铁离子活度 $a = 0.8$, 电解时不希望 H_2 在电极上析出, 问溶液中 pH 最低需要保持多少?

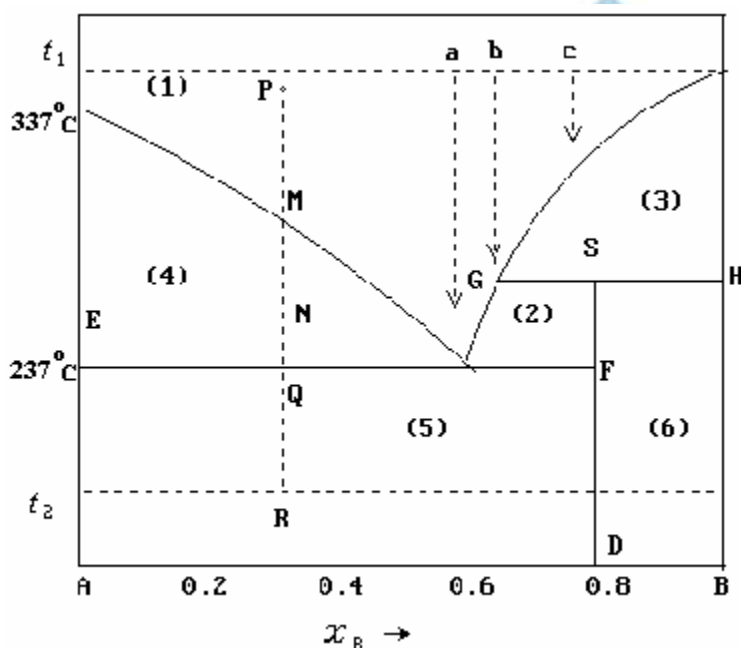
(设温度为 298 K, $\phi^{\text{S}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$)

二. 问答题

1. 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 t_1 温度冷却到 t_2 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；



2. 10 分

若天空中小水滴要起变化，一定是其中的较大水滴先进行蒸发，水蒸气凝结在小水滴上，使大小不等的水滴趋于相等。这种说法对吗？为什么？

三. 推导题

1. 15 分

氯仿光致氯化反应历程：

- (1) $\text{Cl}_2 \xrightarrow{I_a} 2\text{Cl}$
- (2) $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{CCl}_3$
- (3) $\text{CCl}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{CCl}_4 + \text{Cl}$
- (4) $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$

求以 CCl_4 表示的速率方程。