

# 同济大学 2000 年 硕士生入学考试试题

考试科目: 物理化学

编号: 123-1  
2

答题要求: 将所有题目(包括选择题)的答案做在答卷纸上。

玻兹曼常数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 普朗克常数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,

气体常数  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 法拉第常数  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 一、选择题(将正确答案的题号填入题后的括号内, 共 30 分)

- 下列过程中体系内能的变化值不为零的是 ( )  
(a) 理想气体向真空膨胀过程 (b) 不可逆循环过程  
(c) 可逆循环过程 (d) 纯液体向真空蒸发过程
- 某体系进行某一不可逆循环过程的熵变 ( )  
(a)  $\Delta S_{\text{系}} > 0$   $\Delta S_{\text{环}} = 0$  (b)  $\Delta S_{\text{系}} = 0$   $\Delta S_{\text{环}} > 0$   
(c)  $\Delta S_{\text{系}} = 0$   $\Delta S_{\text{环}} = 0$  (d)  $\Delta S_{\text{系}} > 0$   $\Delta S_{\text{环}} > 0$
- $\text{CuS(s)}$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  发生下列化学反应并达到平衡:  
 $\text{CuS(s)} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{S(g)}$  则该体系的自由度数为 ( )  
(a) 0 (b) 1 (c) 2 (d) 3
- 在 298K 的恒压条件下,  $5\text{dm}^3$ 、1mol 理想气体不可逆膨胀至  $20\text{dm}^3$ , 此过程的  $\Delta S$  为 ( )  
(a)  $R \ln 4$  (b)  $300R \ln 4$  (c)  $R \ln 4 / 300$  (d)  $300R \ln 0.25$
- 液体与固体接触时, 若液体能润湿固体, 则其接触角  $\theta$  ( )  
(a) 小于  $0^\circ$  (b) 小于  $90^\circ$  (c) 大于  $90^\circ$  (d) 大于  $180^\circ$
- 已知水在玻璃毛细管中的液面为凹球面, 此液面上水的蒸气压比平液面上水的蒸气压 ( )  
(a) 低 (b) 高 (c) 相等 (d) 不一定

- 当电流通过某电解质溶液时, 若正、负离子的迁移速率之比为 2:3, 那么正离子的迁移数为 ( )  
(a) 0.667 (b) 0.400 (c) 0.600 (d) 1.50
- 一个反应无论反应物的初始浓度如何, 完成 65% 反应的时间都相同, 则此反应的级数为 ( )  
(a) 三级 (b) 二级 (c) 一级 (d) 零级
- 电解质溶液的摩尔电导率等于溶液中正离子、负离子的摩尔电导率之和, 此规律仅适用于 ( )  
(a) 浓度为  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的电解质溶液 (b) 无限稀释强电解质溶液  
(c) 无限稀释弱电解质溶液 (d) 无限稀释电解质溶液
- 具有下列级数的反应一定不是基元反应的是 ( )  
(a) 零级 (b) 一级 (c) 二级 (d) 三级

## 二、计算题(共 49 分)

- 计算  $95^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$  的水变成  $95^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$  的水蒸气的熵变和孤立体系的熵变. 已知:  $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$  时水的摩尔气化热为  $40.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(l) - C_{p,m}(g) = 41.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	213.6	130.6	186.19	188.74
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.51		-74.85	-241.84

  - 计算反应在 298K 时的  $\Delta_r G_m^\circ$  和  $K^\circ$ .
  - 若反应的  $\Delta_r C_p = 0$ , 计算该反应在  $500.0^\circ\text{C}$  下的  $K^\circ$ .
  - 在 298K 下, 若系统中  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的分压分别为  $200\text{kPa}$ 、 $300\text{kPa}$ 、 $100\text{kPa}$ 、 $250\text{kPa}$ , 用  $\Delta_r G_m$  判断该条件下此反应能否正向进行.

2/0  
2/0-1

# 同济大学 2000 年硕士生入学考试试题

考试科目：物理化学

编号：123-2

答题要求：

将所有题目（包括选择题）的答案做在答卷纸上。

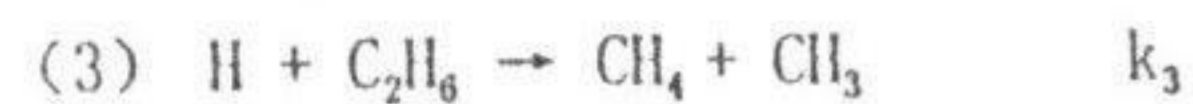
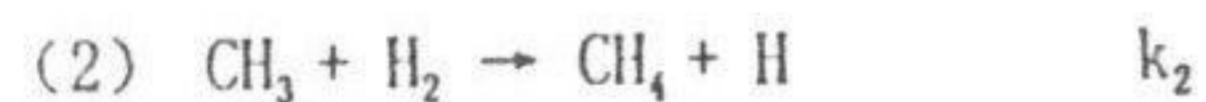
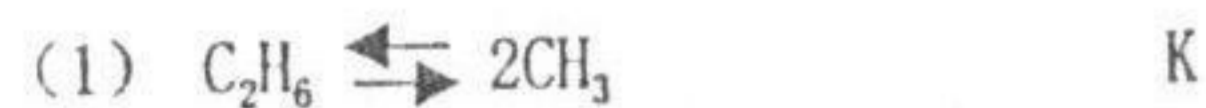
3、已知在 298K 时  $N_2O_5$  分解反应的速率常数  $k_1 = 3.33 \times 10^{-5} s^{-1}$ ，338K 时的速率常数  $k_2 = 5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ ，试利用这些数据尽可能多地求出化学动力学中的有用的物理量。

4、用 Pt 做电极电解  $SnCl_2$  水溶液，在阴极上因  $H_2$  有超电势故先析出  $Sn(s)$ ，在阳极上析出  $O_2$  气，已知  $a(Sn^{2+}) = 0.10$ ， $a(H^+) = 0.01$ ，氧在阳极上析出的超电势为 0.3V，已知  $\varphi^\ominus(Sn^{2+}, Sn) = -0.140V$ ， $\varphi^\ominus(O_2, H_2O, H^+) = 1.23V$ 。

(1) 写出电极反应，计算实际分解电压。

(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为 0.5V，试问要使  $a(Sn^{2+}) = 0.10$  降至何值时，才开始析出氢气？

三、反应  $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$  的反应历程可能是： (7分)



设反应 (1) 为快速对峙反应，对 H 可作稳态近似处理，试证明

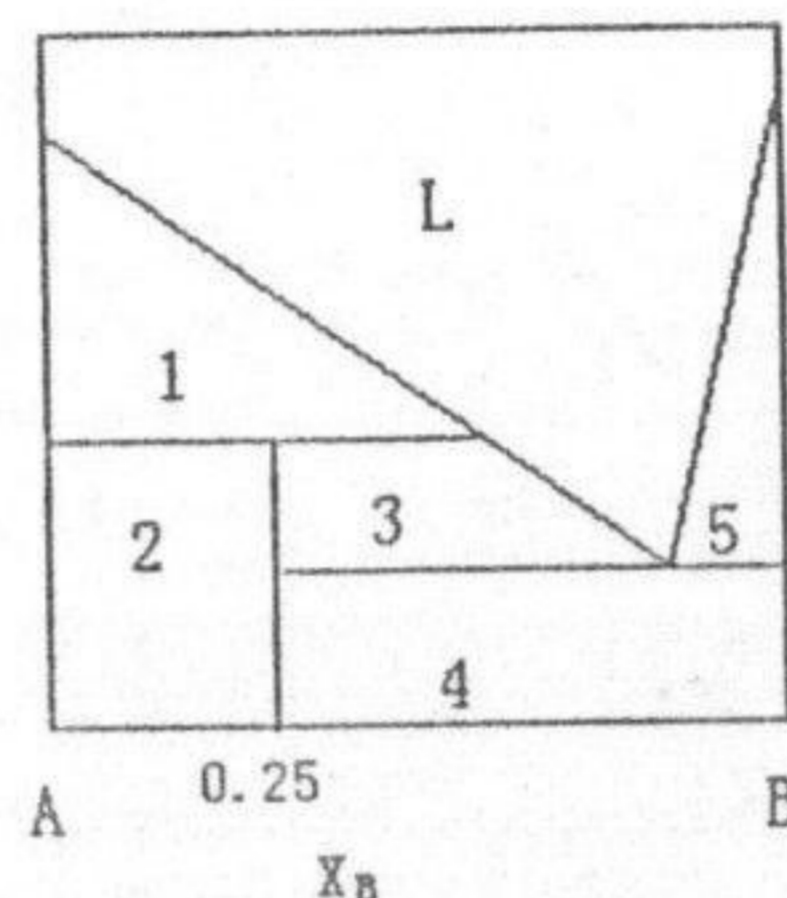
$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_2K^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}[H_2]$$

四、下图为二组分凝聚体系的平衡相图。

(1) 指出图中所形成化合物的经验式。

(2) 说明 1~5 各相区是由哪些相组成的。

(3) 写出三相线（水平线）的相平衡关系。 (9分)



五、将等体积的  $0.08 mol \cdot dm^{-3} AgNO_3$  溶液与  $0.1 mol \cdot dm^{-3} KI$  溶液混合制得  $AgI$  溶胶。

(1) 试写出该溶胶的胶团结构式。(2) 当在该溶胶中分别加入电解质  $AlCl_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $Na_3PO_4$  时，电解质的聚沉能力的排列顺序应如何？ (5分)