

军械工程学院 2012 年硕士研究生入学考试试题

考试科目： 物理化学

代码： 809

(请在答题纸上答题，在此试题纸上答题无效)

1. (6 分) 欲提高卡诺热机效率，若增加温度差为 ΔT ，试问是保持 T_1 ，升高 T_2 ；还是保持 T_2 不变，降低 T_1 有利 ($T_2 > T_1$)？
2. (6 分) 对双原子分子理想气体 $C_{V,m} = 5R/2$ ，证明 $(\partial T / \partial p)_s = 2T/7P$ 。
3. (6 分) 在大气层中，压力随高度的分布服从波尔兹曼分布，有人想利用不同高度造成的压力差做功，是否可行？请简述理由。
4. (6 分) 热力学可逆过程有什么特点？
5. (6 分) 简述与阿累尼乌斯理论相比，碰撞理论有哪些较大进步？
6. (8 分) 某气体遵从状态方程： $p(V_m - \alpha T^2) = RT$ ，式中 α 是与温度、压力无关的常数。试证明该气体的 Joule-Thomson 系数：

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\alpha T^2}{C_{p,m}}$$

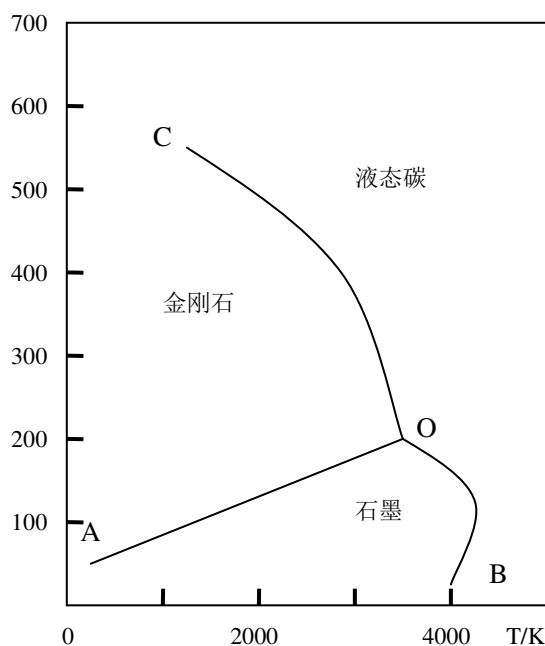
7. (14 分) 在 300K、 $5 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，有 1mol 单原子理想气体经历下列三种变化途径：1) 等温膨胀至 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ ；2) 向真空膨胀至 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ ；3) 绝热可逆膨胀至 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 。分别求 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG 。
8. (8 分) 通常钢瓶中装的氮气含有少量氧气，在实验中为除去氧气，可将气体通过高温下的铜，发生下列反应：
$$2\text{Cu(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(s)}$$
已知在 25℃ 时的标准生成焓为 -166.69 kJ/mol， Cu(s) 、 O_2 、 Cu_2O 的标准熵为 33.35、205.03、100.8 J/mol·K。假设上述反应的 $\Delta C_p = 0$ ，问在 600℃ 上述反应达到平衡时，经过处理后的氮气中氧气浓度是多少？
9. (8 分) 气压为 101.325 kPa、温度为 298K 条件下，将 0.5 mol A 和 0.5 mol B 所形成的理想溶液与 1.0 mol 的纯 A 混合形成新的理想溶液，求混合过程的 ΔS 和 ΔG 。

10. (8 分) 某表面活性剂的稀溶液, 表面张力随浓度增加而线性下降, 当表面活性剂的浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 表面张力下降了 $3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 计算温度为 298K 时的表面吸附量 Γ_2 。

11. (10 分) 已知卡诺循环由四步构成, 分别是等温可逆膨胀, 绝热可逆膨胀, 等温可逆压缩, 绝热可逆压缩。请在 T-S 坐标系中描绘这一循环, 并作简要说明。

12. (16 分) 碳的相图如下, 说明:

- (1) 点 O 及曲线 OA、OB、OC 具有什么意义?
- (2) 试讨论常温常压下, 石墨和金刚石的稳定性?
- (3) 2000K 时, 将石墨变为金刚石需要多大的压力?
- (4) 依据相图的提示, 分析推论在任意给定的温度和压力下, 谁具有较高的密度? 说明理由。



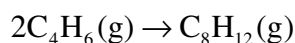
13. (14 分) 已知气相反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 的标准平衡常数 K_c^θ 与 T 的函数关系为:

$$\lg K_c^\theta = 10373/T + 2.222 \lg T - 14.585$$

上述反应可视为理想气体反应。

- (1) 求该反应在 1000K 时的 $\Delta_r H_m^\theta$, $\Delta_r U_m^\theta$, $\Delta_r G_m^\theta$ 。
- (2) 1000K 时, $2 \times 101325 \text{ Pa}$ 下若有 SO_2 、 O_2 和 SO_3 的混合气体, 其中 SO_2 占 20% (vol), O_2 占 20% (vol), 试判断在此条件下反应的方向如何?

14. (10 分) 由实验得知, 丁二烯的二聚作用:



在 400~600K 的温度范围内的速率常数为:

$$k = 9.2 \times 10^9 \exp(-99.12/RT) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

已知玻尔兹曼常数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。请计

算反应的活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m^\theta$ 。

15. (16 分) 已知 298K 时电池: $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}(\text{Ac})_2(0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgAc}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电动

势 $E = 0.372 \text{V}$, 温度升至 308K 时, $E = 0.374 \text{V}$, 又知 298K 时, $\phi_{\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}}^\theta = 0.799 \text{V}$,

$\phi_{\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}}^\theta = 0.337 \text{V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 298K 时, 当电池可逆地输出 2mol 电子的电量时, 求电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$

和 $\Delta_r S_m$ 。设在所给温度范围内, 电动势 E 随温度 T 的变化率为常数。

(3) 求 298K 时醋酸银 $\text{AgAc}(\text{s})$ 的溶度积 K_{sp}^θ , 设活度系数均为 1。

16. (8 分) 物质 A 的热分解反应: $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 在密闭容器中恒温下进行, 测得体系总压力变化如下:

t/min	0	10	∞	
$10^6 p_{\text{总}}/\text{Pa}$	1.30	1.95	2.28	2.60

(1) 确定反应级数;

(2) 计算反应速率常数;