

清华大学博(硕)士生入学考试试题专用纸

准考证号 _____ 系 别 化学 考试日期 97.1.

专 业 _____ 考试科目 物理化学

试题内容:

一、填空题: (共 40 分)

1. 反应 $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298K) < 0$. 若此反应在一绝热恒容的容器中进行, 则 ΔT _____ 0, ΔH _____ 0, ΔS _____ 0. (填 >, = 或 <)

2. 1mol 范德华气体由初态 T_1, V_1 经一绝热过程变化到 T_2, V_2 , 若该气体的 $C_{v,m}$ 可视为常数, 则此过程 $\Delta S =$ _____.

3. 一个由极大数目的三维平动子组成的粒子体系运动于边长为 a 的立方容器中, 体系的体积、粒子质量和温度有如下关系:

$$h^2/8ma^2 = 0.100kT$$

则处于能级 $\epsilon_1 = 9h^2/4ma^2$ 和 $\epsilon_2 = 27h^2/8ma^2$ 上的粒子数目之比 $N_2/N_1 =$ _____.

4. $NH_4HS(s)$ 放入抽空的瓶内发生分解 $NH_4HS(s) = NH_3(g) + H_2S(g)$ 则分解反应达到平衡时该体系的独立组分数为 _____, 自由度数为 _____, 在 $25^\circ C$ 时测得体系达平衡时的压力为 $66.66kPa$. 若此温度时 NH_3 的分压为 $13.33kPa$, 要使 NH_3 和 H_2S 的混合气体体系中不形成 NH_4HS 固体, 则应将 H_2S 的分压控制在小于 _____ kPa .

5. $25^\circ C$ 时, 电极的反应 $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$, 标准电极电势为 $0.68V$, 而 $\phi^\ominus(OH^-/O_2) = 0.401V$, 则电极反应 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ 的电极在 $25^\circ C$ 时的标准电极电势 $\phi^\ominus =$ _____.

6. $25^\circ C$, $0.001mol \cdot kg^{-1} CaCl_2$ 和 $0.002mol \cdot kg^{-1} ZnSO_4$ 混合液的离子强度 $I =$ _____, 混合液中 $CaCl_2$ 的平均离子活度系数 $\gamma_{\pm} =$ _____. (德拜-休格尔公式中的 A 为 0.509 或 $1.171(kg \cdot mol^{-1})^{1/2}$).

7. 反应 $2A + B \longrightarrow 2C + D$ 的速率方程式为 $r = k[A][B]$

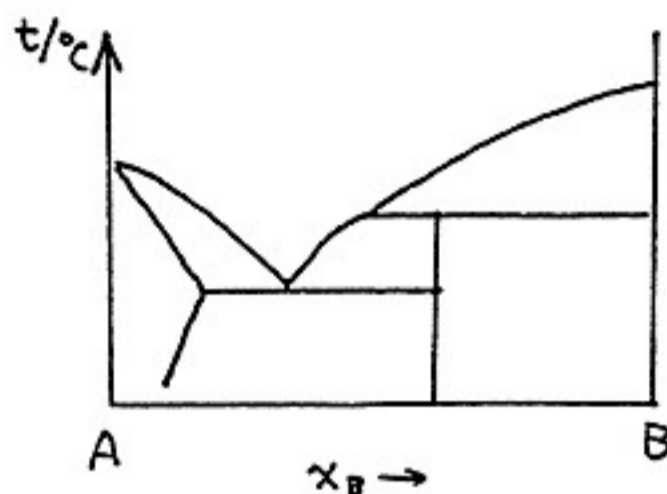
其反应历程为: $A + B \xrightarrow{k_1} C + F$ (决速步)

$A + F \xrightarrow{k_2} C + D$ (快速反应)

k 与 k_1, k_2 的关系为 _____.

8. 将三根内径相同的玻璃毛细管分别插入三个装有 H_2O , 乙醇水溶液和 $NaCl$ 水溶液的水槽中, 若三个水槽中的液面相同, 则毛细管中液面最高的是 _____.

9. 右图为 A - B 体系的固 - 液平衡相图: 请填出相区的相态. (液相用 L 表示, 固溶体用 S_1, S_2, \dots 表示).



10. 若气相的一级反应 $A \rightarrow 2B$ 在一恒容的容器中进行, 反应可进行到底, 则反应容器中总压与时间的关系式为 _____.
(用 P_t 表示某一时刻压力, P_∞ 表示反应进行完时压力, k 表示速率系数).

11. 某气体在等温可逆膨胀过程中, 服从状态方程 $pV_m = RT + BP$, 其可逆功表示式为 _____.

二、将装有 $0.2889g N_2O_4(g)$ 的玻璃小泡放入容积为 $0.5000dm^3$ 的石英容器中, 将此容器抽成真空并放入温度为 $35^\circ C$ 的恒温槽中, 然后打破玻璃小泡(体积忽略不计), 最后达下述反应平衡: $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$. 已知下述数据:

	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus(298K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	9.16	33.2
$S_m^\ominus(298K)/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	304.2	240.0

反应在 $25^\circ C \sim 35^\circ C$ 范围内, $\Delta C_p = 0$

(1) 求上述反应在 $25^\circ C$ 和 $35^\circ C$ 时的 K^\ominus ;

(2) 求容器中混合气体在 $35^\circ C$ 时的平衡总压. (15 分)

清华大学硕士生入学考试试题专用纸

考试科目 物理化学

三、在 660.7K 时, 金属 K 和 Hg 的蒸气压分别是 433.2 和 127.6 kPa, 在 K 和 Hg 的摩尔数相同的溶液上方, K 和 Hg 的蒸气压分别为 142.6 和 1.733kPa, 计算:

(1) K 和 Hg 在溶液中的活度和活度系数; 并指明其标准态.

(2) 将 0.5mol 的 K 和 0.5mol 的 Hg 在等温等压下混合, 求此混合过程 $\Delta_{\text{mix}}G$. (10 分)

四、气相反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$ 的反应速率方程式为

$$r = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2], \text{ 且 } 300\text{k 时 } k = 38 \text{ dm}^3 (\text{mol} \cdot \text{S})^{-1}. \text{ 将 } 2\text{mol NO}_2(\text{g})$$

和 1mol $\text{F}_2(\text{g})$ 在 400dm^3 的反应釜中混合, 试计算反应 10 S 后 NO_2 , F_2 , NO_2F 在反应釜中物质的量. (10 分)

五、电池 $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnCl}_2(0.555\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}$ 在 298K 时 $E = 1.105\text{V}$. 已知 $(\partial E / \partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4}\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.763\text{V}$, $\phi^\ominus(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.799\text{V}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.74 \times 10^{-10}$

(1) 写出此电池的电极及电池反应, (电池反应电荷数为 2)

(2) 求电池反应在 298K 的标准平衡常数 K^\ominus ;

(3) 求上述电池中 ZnCl_2 的 γ_{\pm} ;

(4) 当上述电池可逆放电 2F 时, 电池反应热是多少?

(5) 若电池反应在恒压反应釜中进行, 反应热是多少? (15 分)

六、已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 293K 时的表面张力 $\gamma = 0.07275\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔质量 $M = 0.018\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度 $\rho = 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. 273K 时水的饱和蒸气压为 610.5Pa, 在 273K ~ 293K 温度区间 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的平均摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 293K, 半径为 10^{-9}m 的水滴的饱和蒸气压. (10 分)