

三州大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

注意：答案请一律写在答题纸上，写在试题上无效。

招生专业：

考试科目：物理化学

1. 考生自带函数计算器及直尺等做图用具；

2. 需要用到的常数： $h=6.626 \times 10^{-34}$ ； $K=1.38 \times 10^{-23}$

一. 填空（本题共 40 分，每小题 2 分）

1. 取量均为 1mol 的三种理想气体 He、 H_2 及 CO_2 ，若都以温度为 T_1 恒容加热到 T_2 ，则吸热最多的物质是（ ）。2. 如同温度是热传导的推动力一样，化学位是（ ）传递的推动力；以焓表示的组分 i 的化学位 $\mu_i =$ （ ）。3. 某气体的 $\mu_{j-T} > 0$ ，节流膨胀后温度（ ）；节流膨胀过程 $\Delta H =$ （ ）。4. 克拉贝龙方程为讨论两相平衡时压力与温度之关系的方程，根据该方程，水的固-液两相平衡时 dP/dT （ ）0。5. 313K 时，液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 21 倍，A 和 B 形成理想溶液，当气相中 A 和 B 的物质的量分数相等时，液相中 $X_A =$ （ ）。

6. 重结晶制取纯盐的过程中，析出 NaCl 固体的化学位与母液中 NaCl 的化学位（ ）。

7. 将 5g NaCl 与 5g $MgSO_4$ 分别加入 100ml 水中形成两种盐水溶液。

渗透压大的为含 () 的水溶液。

8. 完全互溶的双液系中, 在 $X_B=0.6$ 处, 平衡蒸气压有最高值, 则组成为 $X_B=0.4$ 的溶液在气液平衡时, $X_B(g)$ 、 $X_B(l)$ 和 $X_B(\text{总})$ 的大小顺序为 (); 将 $X_B=0.4$ 的溶液进行精馏时, 塔顶将得到 ()。

9. 在氢和石墨的体系中加入一种催化剂, 则氢和石墨能生成 n 种碳氢化合物, 此体系的独立组分数为 () (不考虑催化剂)。

10. 化学反应 $\text{CaCO}_3(s) \longrightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$, 在某高温下, 若设法将 CO_2 的压力总保持在某一个值, 使得 $\mu(\text{CaCO}_3) > \mu(\text{CaO}) + \mu(\text{CO}_2)$, 则 CaCO_3 将 ()。

11. 对化学反应 $Aa + Bb = Cc + Dd$, 当 A 和 B 的初始摩尔数之比 ($n_{A0} : n_{B0}$) 为 () 时, 反应混合物中产物的浓度最高。

12. $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$ 电极上的反应为 $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, 当有 1F 的电量通过该电化学装置时, 发生反应的 Cu^{2+} 的物质的量为 ()。

13. 质量摩尔浓度为 b 的 MgSO_4 水溶液中 MgSO_4 的平均质量摩尔浓度 $m_{\pm} = ()$ 。

14. 某原电池的可逆电动势为 E_r , 若该原电池以一定量的电流放电, 两电极的电势差为 E , 则 $E () E_r$ 。

15. 293K 时, 水的表面张力为 $7.228 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 在此条件下, 用某种方法将 18.0 ml 的水分散为多个半径为 1mm 的球形小水滴, 则分散

后体系的表面 Gibbs 自由能为 () J。

16. 溶液中溶质在表面的浓度与本体浓度的差值为吸附量, 若 $d\gamma/dC < 0$, 则吸附量 () 0, 称为 () 吸附。

17. 丁铎尔效应是由光的 () 作用而引起的。

18. 硝酸异丙烷在水溶液中被碱中和, 其反应速率常数可表示为 $\ln k = 2.303(-3163/T + 11.899)$, 该反应的活化能为 () KJ/mol。

19. 将某物质 A 放入反应器, 反应 3600s 时, A 消耗掉了 75%, 该反应为一级反应, 当反应 7200s 时, A 剩余 ()。

20. 体系达最概然分佈时, 体系具有最大的 (), 在此条件下, 体系的绝对熵值达到 ()。

二. (本题 15 分) 已知氢气在 25℃ 时的标准熵为 130.6J/mol.K, 热容 $C_{p,m} = 28.87\text{J/mol.K}$, 把 0℃、 P^\ominus 下的氢气从 10dm³ 绝热可逆压缩到 1.0dm³, 计算终态的温度与压力, 并计算此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 及 ΔG (氢气当理想气体处理)。

三. (本题 15 分) A 和 B 之间可形成稳定化合物 AB, 其熔点为 1023K, 并且分别在 A 的物质的量分数为 0.2 和 0.8 时, 分别与 A 和 B 形成两个低共熔混合物, 其低共熔点为 923K 和 850K。A 和 B 的熔点分别为 1073K 和 1123K。

(1) 粗略画出该体系的相图 (T-X 图)

(2) 在相图上标出各区的相态及自由度。

四. (本题 15 分) 298K 时, 电极 $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ 的标准电极电势为 0.7991V, AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.76 \times 10^{-10}$

(1) 求电极 $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 的标准电极电势。

(2) 求 298K 时电池 $\text{H}_2(101.325\text{kpa}) \mid \text{HCl}(m=1.0) \mid \text{AgCl}(\text{S}), \text{Ag}$ 的可逆电动势 ($A=0.509$)。

五. (本题 15 分) (1) 求电池



在 293K 时的电动势 (H_2 当理想气体处理)

(2) 求 293K 时上述电池的 $\Delta_r S_m$ 与 $\Delta_r H_m$ 。

六. (本题 15 分) 298K 时, 对气相反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{P}(\text{g})$ 进行动力学研究。第一次实验取 $P_{\text{A},0} = 1.00 \times 10^2 \text{Pa}$, $P_{\text{B},0} = 1.00 \times 10^4 \text{Pa}$, 依据所得数据, 以 $\ln P_{\text{A}}$ 对 t 作图得一直线, 并知 A 反应掉一半时需用时间为 10 秒, 第二次实验取 $P_{\text{A},0} = P_{\text{B},0} = 5.00 \times 10^3 \text{Pa}$, 以 $\ln P_{\text{A}}$ 对 t 作图也得一直线。

(1) 已知该反应的速率方程形式为 $r = k P_{\text{A}}^\alpha P_{\text{B}}^\beta$, 求 k 、 α 及 β 。

(2) 第三次实验取 $P_{\text{A},0} = 1.00 \times 10^4 \text{Pa}$, $P_{\text{B},0} = 1.00 \times 10^2 \text{Pa}$, 预计 B 物质反应掉一半所需的时间。

七. (本题 15 分) 复相反应 $2\text{CuBr}_2(\text{s}) = 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$ 在 487K 的温度下达平衡时 Br_2 的平衡压力为 4660.95Pa。现有一个 0.01m^3 的容器, 其

中装有过量的 $\text{CuBr}_2(\text{s})$ ，加入 0.1mol 的 I_2 ，由于又发生了下述均相反应：

$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{BrI}(\text{g})$ ，系统在 487K 的温度下达平衡的总压力为 75588.45Pa 。

(1) 求反应 $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{BrI}(\text{g})$ 在 487K 时的实验平衡常数 K_p 。

(2) 若此反应在 387K 时的实验平衡常数为 190 ，计算此反应的反应热。

八. (本题 10 分) 反应物 A 既可生成产物 B，同时可生成产物 C，即由 A 生成 B 和 C 的反应为平行反应。生成 B 的反应的速率常数为 k_1 ，活化能为 E_1 ；生成 C 的反应的速率常数为 k_2 ，活化能为 E_2 ；反应物 A 的总的反应速率常数为 k ，活化能为 E 。证明：

$$E = (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2)$$

九. (本题 10 分) N_2 可看成是理想气体，氮的原子量为 14 ；转动惯量为 $1.394 \times 10^{-46} \text{kg} \cdot \text{m}^2$ 。

(1) 求 298K 时， 1mol N_2 在体积为 1m^3 的容器中运动时的平动配分函数值。

(2) 计算 $\text{N}_2(\text{g})$ 的转动特征温度。