

兰州大学 2004 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

可能用到的常数：

1. 玻耳兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$

一. 填空（本题共 54 分，每空 2 分）

1. 1 mol 理想气体在 298 K 下由 202650 Pa 压力等温可逆膨胀到 101325 Pa ，过程的功 $W_1 = (\quad)$ ；若膨胀过程为反抗 101325 Pa 的恒外压等温过程，则过程的功 $W_2 = (\quad)$ ； W_1 与 W_2 的大小关系为 $W_1 (\quad) W_2$ 。
2. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓分别 a 和 b ，则 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准燃烧焓为 (\quad) 。
3. 一绝热可逆过程的焓变为 ΔH ，体系初态的绝对熵为 S ，变化过程中体系温度下降了 10 K ，该过程 $\Delta G = (\quad)$ 。
4. 可逆过程中体系功函的降低值等于体系 (\quad) 。
5. 某组分的偏摩尔体积为在 (\quad) 条件下往大量体系中加入一摩尔该组分物质而引起的体积的改变量。
6. 对纯物质而言，一定压力下，化学位是随着温度的升高而 (\quad) 的；一定温度下，化学位是随着压力的升高而 (\quad) 的。
7. A 、 B 二组分在等温等压下混合形成理想溶液，混合过程中 $\Delta_{\text{mix}} H = (\quad)$ ， $\Delta_{\text{mix}} G = (\quad)$ 。
8. 一定温度和压力下，三组分体系中可同时平衡共存的最大相数为 (\quad) 。
9. 25°C 、 101325 Pa 条件下，通一定量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 于一定量的水中，最后形成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与含氨水溶液的平衡体系，体系组分数为 (\quad) ；自由度为 (\quad) 。
10. 298 K 时， A 、 B 二组分形成的溶液中， A 组分所产生的平衡分压 $P_A > P_A^* X_A$ ，则 B 组分所产生的平衡分压 $P_B (\quad) P_B^* X_B$ 。
11. 101325 Pa 压力下， A 、 B 二组分形成的相图为具有最低恒沸点的相图，恒沸点组成为 $X_B = 0.7$ 。将 $X_B = 0.4$ 的 A 、 B 混合物精馏，塔顶得到 (\quad) 。
12. 理想气体反应 $A(\text{g}) + B(\text{g}) = 2C(\text{g}) + D(\text{g})$ ，以分压表示的实验平衡常数为 K_p ，则 K_x 与 K_p 的关系为 (\quad) 。

13. 一热力学体系从状态 1 变到状态 2, 其熵值增加了 $4.184 \times 10^{-22} \text{J/K}$, 则状态 2 与状态 1 的热力学几率之比为 ()。
14. 反应 $A \rightarrow B+C$ 为基元反应, 该反应为 () 级反应, 反应过程中 A 的浓度随时间的变化关系为 ()。
15. 从反应机理推速率方程所用的方法之一为稳态浓度法, 该方法的本质是在反应达稳态后将 () 的浓度看成不随时间而发生变化的量。
16. 溶胶的电动现象是由溶胶的 () 电位而引起的。
17. 电解质溶液中某离子的迁移数 t_i 为该离子所传导的电量在 () 所占的分数。
18. 极化现象是不可逆电化学过程产生的, 极化的结果使得原电池放电时的电动势 () 可逆电动势。
19. As(s) 的蒸气压与温度的关系式为: $\ln P (\text{Pa}) = -23663/T + 36.8$, 则 As (s) 的升华热为 ()。
20. 纯水的表面张力与温度的关系为: $\gamma = 0.07564 + 4.95 \times 10^{-6}T (\text{N.m}^{-1})$, 假定当水的表面积改变时总体积不变, 283K 条件下使水的表面积增加 1cm^2 过程的熵变 $\Delta S = ()$; $\Delta G = ()$ 。

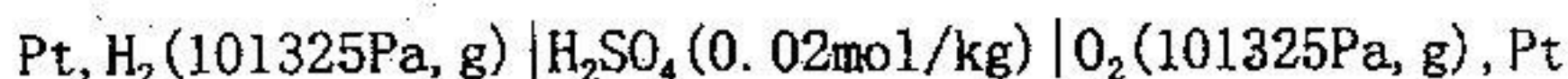
二. (本题 12 分) 1mol 单原子理想气体从始态 298K , 202.65kPa 经 $P=10132.5V+b$ 的途径方程可逆变化 (式中 b 为常数, P 和 V 的单位为 Pa 和 dm^3/mol) 使体系体积加倍, 计算终态压力及 $Q, W, \Delta U$ 。

三. (本题 12 分) 将体积为 61.236 dm^3 导热良好的容器抽成真空, 在恒温 100°C 的条件下注入 3.756 mol 的水, 水能迅速地汽化。试求达到平衡后此过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$ 。 $100^\circ\text{C}, P^\theta$ 下水的摩尔蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H = 40670 \text{ J/mol}$ 。假设液体水在容器中所占的体积与整个容器相比忽略不计, 水蒸气视为理想气体。

四. (本题 12 分) 较湿 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 在 110°C 下用空气流进行干燥, 试计算在空气流中 CO_2 的分压最少为多少方能避免 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 分解为 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。已知下表数据:

	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$S_m^\theta (298\text{K}, \text{J/K} \cdot \text{mol})$	167.36	121.75	213.80
$\Delta_f H_m^\theta (298\text{K}, \text{kJ/mol})$	-507.7	-29.08	-393.46
$C_{p,m} (\text{J/K} \cdot \text{mol})$	109.6	68.6	40.2

五. (本题 12 分) 25℃时, 水的饱和蒸气压为 3.16774kPa, 水的摩尔体积为 $18.053 \times 10^{-3} \text{dm}^3/\text{mol}$, $\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.57 \text{kJ/mol}$, 求 25℃下下列电池的电动势 (水蒸气视为理想气体)。



六. (本题 12 分) 400℃时反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 可以进行完全。产物对反应速率没有影响, 以 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的消耗表示的反应速率 $(-d[\text{NO}_2]/dt)$ 的速率常数与温度的关系为:

$$\ln k = -58957/(4.576T) + 18.424$$

式中 k 的单位为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(1) 若在 400℃时将压力为 26664Pa 的 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器使之发生反应, 反应器内压力达到 31997Pa 需要多少时间?

(2) 求反应的表观活化能与指前因子。

七. (本题 12 分) 473K 时反应 $\text{A} + 2\text{B} = 2\text{C} + \text{D}$ 的速率方程为 $r = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$

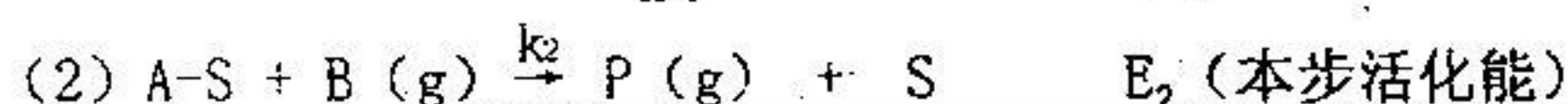
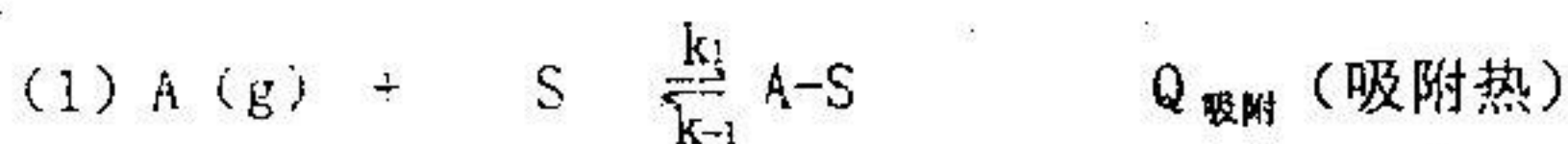
(1) 若 A、B 的初始浓度分别为 0.01 和 0.02mol/dm^3 时, 测得 B 在不同时刻的浓度数据如下:

t (小时)	0	90	217
B (mol/dm^3)	0.020	0.010	0.005

求反应的总级数。

(2) 当 A、B 的初始浓度均为 0.02mol/dm^3 时, 测得初始反应速率仅为实验 (1) 的 1.4 倍, 求 x 、 y 。

八. (本题 12 分) 一定温度下, 反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{P}(\text{g})$ 按下列机理进行:



其中 S 为催化剂活性中心, $A-S$ 为 A 在催化剂活性中心的吸附态, 假定 $A(g)$ 在催化剂表面的吸附服从 Langmuir 吸附等温式, 表面反应为控速步骤。

- (1) 写出反应的速率方程
- (2) 分别讨论反应体系中 $A(g)$ 为强吸附与弱吸附时的反应动力学行为及相应情况下反应的表现活化能与 $A(g)$ 的吸附热及 E_2 之间的关系。

九. (本题 12 分) 298K 下, 由 N 个相同粒子构成的体系中粒子随机的分布在三个能级上。已知基态能量为 a , 其它两个能级的能量分别为 $10a$ 和 $100a$; 三个能级的简并度分别为 g_0 、 g_1 和 g_2 。

- (1) 写出体系的配分函数。
- (2) 达稳态时, 三个能级上分布的粒子数 N_0 、 N_1 、 N_2 与体系粒子总数 N 的比值 (N_0/N 、 N_1/N 、 N_2/N)。
- (3) 假定 298K 时, 粒子全部分布于基态, 给出 1mol 粒子体系熵 (S) 的计算式。