

2017 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 613

科目名称: 物理化学

满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

相关常数:

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}; \quad F = 96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一、选择填空题 (每小题 3 分, 共 30 分)

- 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧, 则
(A) $\Delta U = 0, \Delta H < 0, Q = 0$ (B) $\Delta U = 0, \Delta H > 0, W = 0$
(C) $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = 0$ (D) $\Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0, Q = 0$
- 1 mol 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$, b 为不等于零的常数, 则
(A) 其焓 H 只是温度 T 的函数
(B) 其内能 U 只是温度 T 的函数
(C) 其内能和焓都只是温度 T 的函数
(D) 其内能和焓不仅与温度 T 有关, 还与气体的体积 V_m 或压力 p 有关
- 冬季浇注混凝土时常在其中加入少量盐类, 其主要作用是
(A) 增加混凝土的强度 (B) 防止建筑物被腐蚀
(C) 降低混凝土的固化温度 (D) 吸收混凝土中的水份
- 下列化学反应, 同时共存并到达平衡 (温度在 900~1200 K 范围内):
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
则该系统的自由度为_____。
- 某放热反应在温度 T 为 800K, 压力为 p 的条件下达平衡后产物的百分含量是 50%, 若反应条件改为 $T=200\text{K}$, 压力为 P 后, 则平衡混合物中产物的百分含量将:
(A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不能确定
- 用铜电极电解 CuCl_2 的水溶液, 不考虑超电势, 在阳极上将会发生什么反应?
已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})=0.34 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})=1.23 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-)=1.36 \text{ V}$
(A) 析出氧气 (B) 析出氯气 (C) 析出铜 (D) 铜电极溶解
- 三维平动子的平动能 $\varepsilon_i = 6h^2/8mV^{2/3}$ 能级的简并度为:
(A) 1 (B) 3 (C) 6 (D) 0
- 天空中的水滴大小不等, 在运动中, 这些水滴的变化趋势如何?
(A) 大水滴分散成小水滴, 半径趋于相等 (B) 大水滴变大, 小水滴缩小
(C) 大小水滴的变化没有规律 (D) 不会产生变化
- 对于水溶液中的反应



如果增加离子强度, 此反应的速率将:

- (A) 不变 (B) 降低 (C) 增大 (D) 不能确定
10. 在平行反应中要提高活化能较低的反应的产率, 应采取的措施为
(A) 升高温度 (B) 降低温度 (C) 保持温度不变 (D) 无法确定

二、计算题 (15 分)

2 mol 某理想气体, 其 $C_{V,m} = 2.5 R$, 由 600 K, 1000 kPa 的始态, 经反抗恒外压 600 kPa 膨胀至平衡态之后, 再恒压加热到 700 K 的终态。试求整个过程的 $\Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

三、证明题 (12 分)

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

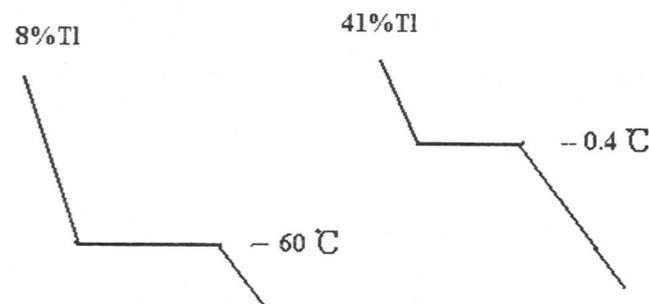
四、计算题 (13 分)

在 136.7°C 时, 纯氯苯(A) 和纯溴苯(B) 的饱和蒸气压分别为 115.7 kPa 及 60.80 kPa。现有 A 与 B 形成的某理想液态混合物的平衡蒸汽压为 101.325 kPa, 试计算该液态混合物以及与之相平衡的蒸汽的组成。

五、计算题 (15 分)

定压下, Tl , Hg 和仅有的一个化合物 Tl_2Hg_5 的熔点分别为 303°C、-39°C 和 15°C, 已知 Tl 的质量含量为 8% 和 41% 的溶液其步冷曲线如下, 并已知所有固相不互溶。(相对分子量: Tl 为 204.4, Hg 为 200.6)

- 画出系统的相图(草图)
- 若系统的总质量为 500 克, Tl 的质量含量为 10%, 温度为 20 °C 的熔液降温至 -70°C 时, 求平衡时各相的量。



六、计算题 (15 分)

反应 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 的平衡常数在 250-400K 温度范围内为

$$\ln K_p^\ominus = 37.32 - \frac{21020}{T/\text{K}}$$

请计算 300K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

七、计算题 (15 分)

求算 298.15K, 200kPa 下, 2mol $\text{HCl}(\text{g})$ 的平动配分函数和平动熵。已知 HCl 的摩尔质量为 $36.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

八、计算题 (12 分)

为使钢液不至从盛液容器底部的透气多孔砖细孔中漏出，钢液在容器中的高度应控制为多少？已知：钢液密度 $\rho = 7000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ， $\gamma = 1.3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，接触角 $\theta = 150^\circ$ ，透气孔半径： $1 \times 10^{-5} \text{ m}$ 。

九、计算题(12分)

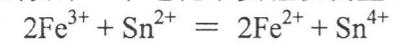
483K 和 545K 下，双环戊烯热分解反应的速率常数分别为 $2.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $186 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 求反应的活化能 E_a 。

(2) 求反应在 483K 时的活化焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和活化熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

十、设计题(11分)

试设计一个电化学实验以测量下述反应



的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。要求写明实验装置及实验原理。