

2013 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, 写在本试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: $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

一、(本题 16 分)

将 25°C, 100 kPa 下组成为 $y_B = 0.75$ 的 A 和 B 的理想气体混合物 200 dm³ 在等容下加热到 100°C, 求过程的 Q , ΔU , ΔH 和 ΔS 。已知: 定压摩尔热容 $C_{p,m}(A) = \frac{7}{2}R$, $C_{p,m}(B) = \frac{5}{2}R$

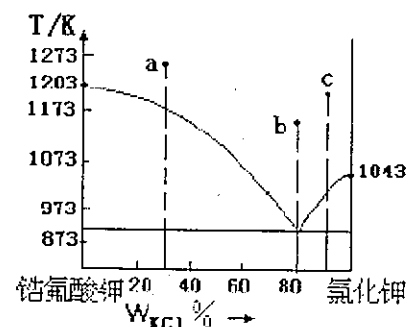
二、(本题 14 分)

已知 100°C 时, 己烷(A)的饱和蒸气压为 245.21 kPa, 辛烷(B)的饱和蒸气压为 47.12 kPa。若由 A 和 B 组成的理想液态混合物于 100°C 时 101.325 kPa 下沸腾, 求: (1) 液相的组成; (2) 气相的组成。

三、(本题分 18 分)

根据二元凝聚相图:

- 分别绘出体系自 a, b, c 开始冷却的步冷曲线;
- 分别计算 200 克溶液自 a ($w_{\text{KCl}}=30\%$) 和 c ($w_{\text{KCl}}=90\%$) 冷却时, 最多能得到多少克纯固体, 这种固体是什么?



四、(本题 18 分)

已知反应 $A_2(g) \rightleftharpoons 2A(g)$ 的标准平衡常数 K^\ominus 与温度 T (K) 的关系为:

$$\ln K^\ominus = -48.112/T + 0.96223$$

试求 (1) 300 K, p^\ominus 下, $A_2(g)$ 的平衡转化率 α ;

(2) 300 K 反应的 $\Delta_r U_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 及 $\Delta_r A_m^\ominus$ 。

五、(本题 10 分)

HCl 和 I₂ 分子的振动能级间隔分别为 $\Delta \epsilon_v = 5.94 \times 10^{-20} \text{ J}$ 和 $\Delta \epsilon_v = 0.43 \times 10^{-20} \text{ J}$, 请分别计算 298K 时 HCl 和 I₂ 的相邻两能级上的分子数之比。

六、(本题 16 分)

已知 298K 时, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = -0.036 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ 。请计算 298K

时: (1) $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$;

(2) 反应 $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ 的标准平衡常数 K^\ominus 。

七、(本题 12 分)

18°C 时, NH₄Cl, NaOH, NaCl 无限稀释摩尔电导率分别是 129.8 S·cm²·mol⁻¹, 217.2 S·cm²·mol⁻¹ 和 108.6 S·cm²·mol⁻¹。18°C 下测得 0.1 mol·dm⁻³ NH₃·H₂O 溶液的电导率为 3.09×10⁻⁴ S·cm⁻¹。求 18°C 0.1 mol·dm⁻³ NH₃·H₂O 的解离常数。

八、(本题 20 分)

气相反应 $2A(g) \rightarrow Y(g)$ 是二级反应, 反应开始时 A 的压力为 $p_{A,0}$, 无 Y, 求反应体系的总压力 p 与时间 t 的关系。

九、(本题 14 分)

已知一双分子气相反应在 400 K 时的标准活化吉布斯自由能是 150 kJ·mol⁻¹, 标准活化熵是 -5.6 J·K⁻¹·mol⁻¹, 求

- 指前因子;
- 活化能的近似值。

十、(本题 12 分)

已知 25°C 时水的表面张力为 71.97×10⁻³ N·m⁻¹, 体积质量(密度)为 0.9971 g·cm⁻³, 蒸气压为 3.168 kPa, 摩尔质量为 18.02 g·mol⁻¹。25°C 半径为 10⁻⁶m 的水滴与蒸气达到平衡, 试求水滴的附加压力及水滴的饱和蒸气压。