

2015 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, 写在本题试卷或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

有关常数:  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一、证明:  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  (10 分)

二、4 mol 某  $C_{V,m} = 2.5 R$  的理想气体, 由 600 K、1000 kPa 的始态, 反抗 600 kPa 的恒外压绝热膨胀至平衡态后, 再恒压加热到 600 K 的终态。试求整个过程的  $\Delta S$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。(10 分)

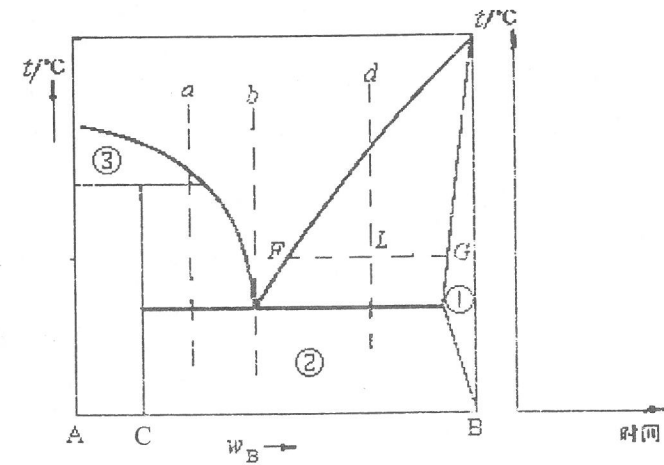
三、1 mol 气体沿  $p = kV$  ( $k$  为常数) 的路径从 101.325 kPa、1 dm<sup>3</sup> (a 状态) 膨胀至 202.650 kPa (b 状态), 再等压压缩至 1 dm<sup>3</sup> (c 状态), 然后回到始态 (a 状态)。(1) 在  $p$ - $V$  图上示意该过程, 并列出 a、b、c 状态的  $p$  和  $V$ ; (2) 利用  $p$ - $V$  图求  $\Delta U$ 、 $W$  及  $Q$ 。(12 分)

四、已知苯的正常沸点  $T_b = 80.1^\circ\text{C}$ , 摩尔气化焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 摩尔质量

$M_A = 78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求苯的摩尔沸点升高系数  $K_b$ 。(12 分)

五、固体化合物  $A(s)$  放入抽空的容器中发生分解, 生成两种气体  $Y(g)$  和  $Z(g)$ :  $A(s) = Y(g) + Z(g)$ ,  $25^\circ\text{C}$  时测得平衡压力为 66.7 kPa, 假设  $Y$  和  $Z$  为理想气体,  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。(1) 求反应的标准平衡常数; (2) 如果在该温度下容器中只有  $Y$  和  $Z$ , 且  $Y$  的压力为 13.3 kPa, 为保证不生成固体, 请问  $Z$  的压力应如何控制? (14 分)

六、AB 二组分凝聚系统相图如下。(1) 分别绘出系统 a、b、d 的步冷曲线示意图; (2) 写出 ①, ②, ③ 区的相态和条件自由度; (3) 已知  $F$ 、 $L$ 、 $G$  点对应的组成  $w_B$  分别为 0.55、0.75、0.95, 求 10 kg 系统 d 冷却至  $L$  点时, 固体和溶液的质量各为多少 kg? 溶液中还有 B 多少 kg? (16 分)



七、计算 298K 时  $0.0078 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 HAc 溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{Ac}^-$  的活度系数。已知在上述条件下 HAc 的离解度  $\alpha = 4.8\%$ , 常数  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2}$ 。(16 分)

八、已知 298K 时, 可逆电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{极稀}) | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$  的  $E^\ominus = 1.23 \text{ V}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{O}(l)] = -285.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求氢和氧直接在烧杯中进行下述单位反应:

$2\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) + \text{O}_2(\text{g}, p^\ominus) = 2\text{H}_2\text{O}(l, p^\ominus)$  的  $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ , 并判断过程的自发方向和性质。(16 分)

九、已知  $\text{N}_2$  的转动特征温度  $\Theta_r = 2.86 \text{ K}$ , 求 298K 时  $\text{N}_2$  的转动配分函数。(14 分)

十、已知溴乙烷的分解为一级反应, 速率常数  $k = 3.8 \times 10^{14} \exp(-E_a/RT) (\text{s}^{-1})$ , 活化能  $E_a = 229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 (1) 第 1 秒钟内分解率为 1% 时的温度; (2) 773K 时的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。(16 分)

十一、373K 时水的表面张力为  $5.89 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度为  $958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。(1) 求 373K 时, 直径为  $10^{-7} \text{ m}$  的球形凹面上, 水的蒸气压为多少? (2) 在外压 101325Pa 下, 能否从 373K 的水中蒸发出直径为  $10^{-7} \text{ m}$  的水蒸气? (14 分)