

大连理工大学一九九一年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题

一、是非题（包括 7 小题，每小题 2 分，共 14 分）认为正确的用“+”号；错误的用“-”号，于各小前括弧内：

- () 1、非气体卡诺循环的熵变 $\Delta S \neq 0$
- () 2、理想气体的绝热节流膨胀的 $\Delta H = 0$
- () 3、质量作用定律适用于基元反应。
- () 4、催化剂能显著加速化学反应，但不改变反应的平衡。
- () 5、油包水型的乳状液用 O/W 符号表示。
- () 6、光化反庆量子效率 ϕ 只能等于 1。
- () 7、测定电解质溶液的电导时，要用交流电源。

二、填空题（包括 8 小题，共 30 分。除已标明分数的小题外，前面 5 小题中都是每空 1 分）

1. 链锁反应的三个基本环节是：(1) _____ (2) _____
 _____ (3) _____。

2. 一定温度下，弯曲液面的蒸气压 $P_{\text{凸}}$, $P_{\text{凹}}$, $P_{\text{平}}$ 三者从大到小的次序为 _____

3. 玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布律是 $\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$ 式中 $q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$ 称为 _____

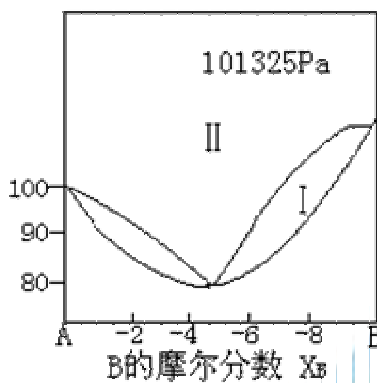
4. 能量零点的不同选择对配分函数及物系内能的数值 _____ 影响；而对物系的熵值及热容 C_V _____ 影响。
 （此题空中只填“有”或“无”字样。）

5. 恒温浴是一种以液体为介质的恒温装置，包括浴槽、电热器和 _____、 _____、 _____ 等部分。

6. (4 分) 做化学动力学实验时，既可以用化学法（直接测量反应体系中某物质在不同时刻的浓度或含量），也可以用物理法（通过测量反应体系在不同时刻的物理性质，如重量、压力、电导、旋光度……等，代替浓度的测量）。你做过的哪个动力学实验用的是物理法？请写出这个动力学实验的名称是 _____；所测量的物性质是 _____；测量这种物理性质所用的主要仪器或装置的名称是 _____。

7. (3 分) $x_A = 0.8$ 的 A、B 两组份溶液，在一定温度下平衡气相中的分压为 60kPa，纯 A 液体在此温度下的蒸气压为 120kPa。该溶液中 A 的活度（以纯态为标准态） $a_A =$ _____；活度系数 $\gamma_A =$ _____ [注：压力单位 Pa 与大气压的关系为：1atm = 101325Pa]

8. (10 分) 本题图 1（风本题后，在第 3 页）是 A、B 两组分气液平衡温度—组成图。



(1) 当物系点分别在相区 I 和 II, 各为几相平衡? 哪个相? 所在相区的剩余(或条件)自由度? 一一填入下表[注意: 其中“哪几个相”一栏, 要求说明何种聚集态, 例如可分别用符号“l”、“g”、“l+g”代表“单个液相”、“单个气相”、“气液两相”的平衡]。

相区	相数	哪几个相	剩余自由度 f'
I			
II			

(2) 将 4molB 和 1molA 混合, 在 101325Pa 压力下加热到开始沸腾, 第一个气泡的组成 $y_B =$ _____ 该溶液在同样压力下封闭加热到 100°C 达到平衡时, 液相的组成物质的分别为 $n_l =$ _____ mol; $n_g =$ _____ mol

三、(13 分) $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解反应为



设该反应在 298-373K 之间的反应热可近似视为与温度无关。已知数据如下表所示:

	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
标准生成热 $\Delta_f H^\ominus_{298}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-947.4	-1131	-241.8	-393.5
标准熵 $S^\ominus_{298}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	102	136	188.7	213.6

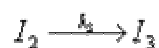
- 计算 371K, 101325Pa 下反应的平衡常数 K_p^\ominus [即 $K(P/P^\ominus)$]
- 上述条件下, 若在反应物 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 上通往含水蒸气摩尔分数为 0.65 的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 混合气, 能否使 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 避免分解?

四、（12分）设有溶液中反应 $A+B \rightarrow C$ 已知其速率方程为：

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

若反应开始时 A、B 的浓度 $C_{A,0}=C_{B,0}=0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，且测得 300K 时，10 分钟内 A 转化 40%，而在 400K 时，10 分钟内 A 转化 60%，试计算 350K 时，10 分钟内 A 的转化率为多少？

五、（8分）设反应 $R \rightarrow P$ 的机理为：



其中 I_1, I_2, I_3 均为活泼中间物。

$$\frac{dC_P}{dt}$$

1. 请按上述机理导出以 $\frac{dC_P}{dt}$ 表示反应速率的速率方程；
2. 在一定温度下，若反应物的半衰期为 20 秒，则反应物转化 90% 共需多少时间？

六、（15分）本题区分（A）、（B）题

注意：指定统考生只答其中题（A），若答（B）则不计分。

单考生在本题（A）、（B）两题中可任选其一作答，但不要（A）、（B）两题都答，否则以其中得分较少的计分。

A. 2mol 水在 100℃, 101325Pa 下恒温恒压汽化为水蒸气, 这些水蒸气再在 100℃ 恒温可逆压

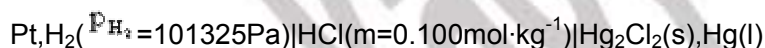
缩到 $\frac{101325}{2}$ Pa, 已知水在 100℃ 时的汽化热为 $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。请计算物系在整个过程中的 Q、W、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。[注: G 代表自由焓 (或吉布斯函数), 即 $G \equiv U + PV - TS \equiv H - TS$]

B. 5mol 某理想气体

从 298K, 300kPa, 恒温可逆膨胀到 100kPa, 请计算该过程的 Q、W、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

七、(8 分) 本题区分为 (A)、(B) 题。对统考考生和单考生的答题规定下第六题同。

A. 已知电池



25℃ 时, $E = 0.399\text{V}$, $E^\circ = 0.268\text{V}$

(1) 写出电池的电极反应和电池反应; 填入下列空中:

阳极反应: _____

阴极反应: _____

电池反应: _____

计算 25℃ 时, 该电池反应的 $K_a, a_{\text{HCl}}, a_{\text{H}_2}, \gamma_{\pm}$ 。

B. 已知下列电池



在 25℃ 时的电动势 $E = 0.6097\text{V}$, 计算待测溶液的 pH = ?

[$0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的甘汞电极的还原电极电势 $\phi_{\text{甘汞}} = 0.3337\text{V}$]