

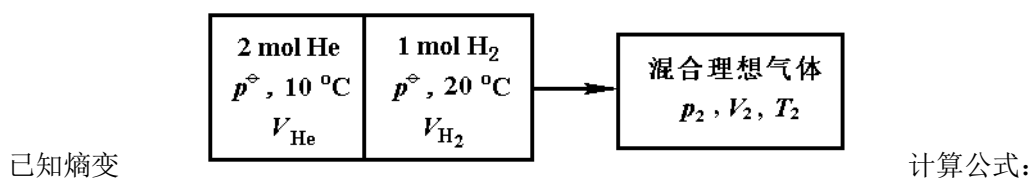
中国科学院大学
2013 年招收攻读博士学位研究生入学统一考试试卷
科目名称：物理化学

考生须知：

1. 本试卷满分为 100 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答卷纸上，写在本试卷纸或草稿纸上均一律无效。

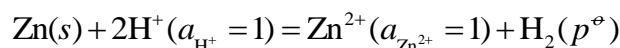
(共 10 题，每题 10 分)

1. 2mol 单原子理想气体，始态为 101.325kPa 和 300K，经历下列可逆循环：(1) 恒温压缩到 202.648kPa；(2) 恒压下温度升到 400K；(3) 通过 $p = a + bT$ (式中 a 、 b 为不等于零的常数) 的途径返回始态。请在 $p-T$ 图上绘出该循环过程，并计算每一过程的 ΔU 。
($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
2. 将 100g [0°C] 的冰加到 100g [100°C] 的水中去，该过程在绝热容器中进行，计算过程的熵变。已知冰的熔化热为 $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，水的 C_p 为 $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。
3. 如图所示的刚性绝热体系，求抽去隔板达到平衡后体系熵变 ΔS 。



$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. 25°C，1 p^\ominus 时化学反应



的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus = -152.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若通过可逆电池完成，则电池的可逆电动势 $E^\ominus = 0.763 \text{ V}$ 。计算化学过程的熵变。

5. 293 K 和 101325 Pa 下, 乙醇的物质的量分数为 0.2 的水溶液中, 水和乙醇的偏摩尔体积分别为 17.9 和 $55.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知 293 K 时乙醇和水的密度分别为 0.789 和 $0.998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 其摩尔质量分别为 46.07 和 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问配置这种溶液 1000 cm^3 , 需要水和乙醇体积各为多少? 该混合溶液的体积改变多少?

6. 24°C 时某物质的分解速率常数为 $1.7 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 37°C 时为 $2.01 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 写出阿累尼乌斯速率常数方程, 并计算该反应的活化能 E_a 和置前因子 A 。

7. 对反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 若 $t = 0$ 时, $[A] = [A]_0$, $[B] = [C] = 0$, 对 B 做

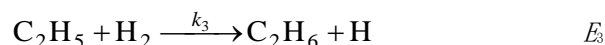
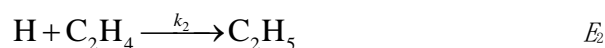
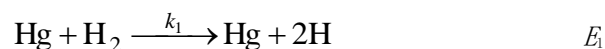
稳定近似处理, 试求出

(1) $\frac{d[C]}{dt}$ 表式;

(2) $k_2 \gg k_{-1}$, $\frac{d[C]}{dt}$ 等于什么? 反应的速控步骤是哪一步?

(3) 若 $k_{-1} \gg k_2$, $\frac{d[C]}{dt}$ 等于什么? 反应的速控步骤是哪一步?

8. 有汞蒸气存在下的乙烯加氢反应: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, 若按下面的机理进行:



(1) 求出以 $[\text{Hg}]$ 、 $[\text{H}_2]$ 和 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ 表示的乙烷生成的速率方程;

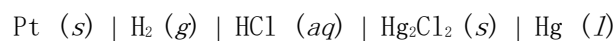
(2) 导出表观活化能与基元反应活化能间的关系。

9. CH_3COONa 溶液中 Na^+ 的迁移数为 0.551, HCl 溶液中 Cl^- 的迁移数为 0.171, CH_3COONa 和 HCl 的极限摩尔电导率 Λ_0 分别为 78 和 $380 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算 Na^+ 和 H^+ 的淌度。

(2) 若 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CH_3COOH 溶液的摩尔电导率 Λ 是 $17.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 CH_3COOH 的电离平衡常数。

10. 电池:



(1) 写出电池反应;

(2) 已知 298.15 K 时 $E^\ominus = 0.2680 \text{ V}$, $\Delta_f G^\ominus (\text{Cl}^-, aq) = -131.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (s)$ 的 $\Delta_f G^\ominus$;

(3) 计算 25°C 时下面反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} (aq) + 2\text{Cl}^- (aq)$ 的平衡常数 E_a^\ominus 。已知 25°C 时 $\Delta_f G^\ominus (\text{Hg}_2^{2+}, aq) = 152.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。