

# 中国科学院大学 2018 年博士入学考试试题

## 科目名称: 物理化学

考生须知:

1、本试卷满分为 100 分, 考试时间为 180 分钟。

2、所有答案必须写在答题纸上, 写在试题纸上或者草稿纸上一律无效。

### 一、填空题 (35 分)

- (5 分) 已知某气相反应  $2A \rightarrow 2B + C$  的速率常数  $k$  的单位为  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在一定温度下开始反应时,  $c_{A,0} = 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若反应掉  $1/2 c_{A,0}$  所需时间  $t_{1/2}$  与反应掉  $3/4 c_{A,0}$  所需时间  $t_{3/4}$  之差为 600 s, 则  $t_{1/2} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- (5 分) 某反应在 340 K 时的速率常数为  $0.292 \text{ min}^{-1}$ , 活化能为  $103.3 \text{ kJ/mol}$ , 则 353 K 时的半衰期为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ min}$ 。
- (5 分) 在 300 K 时, 某组成为  $x_B = 0.72$  的溶液上方 B 的蒸气压是纯 B 的饱和蒸气压的 60%, 则该溶液中 B 的活度为  $\underline{\hspace{2cm}}$ , 活度因子为  $\underline{\hspace{2cm}}$ , 同温度下从此大量溶液中取出 1 mol 纯 B (溶液组成可视为不变), 则过程的  $\Delta G$  的变化为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (5 分) 将固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  放入一抽空的容器中, 使之达到平衡:  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$ 。体系的组分数、相数和自由度分别为  $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$  和  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- (5 分) 反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{SO}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$  为一级气相反应, 320 °C 时的速率常数  $k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。要求解在 320 °C 加热 90 min  $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{(g)}$  的分解分数  $x$ , 需根据一级反应速率方程的积分式  $\underline{\hspace{2cm}}$ , 求得  $x = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- (5 分) 今有 0 °C, 40 530 kPa 的  $\text{N}_2$  气体, 用理想气体状态方程计算其摩尔体积为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 用范德华方程计算摩尔体积为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验值为  $0.0703 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (5 分) (1) 25 °C 时将 0.568 g 碘溶于  $50 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$  中, 所形成的溶液与  $500 \text{ cm}^3$  水一起摇动, 平衡后测得水层中含有 0.233 mmol 的碘。则碘在两溶剂中的分配系数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ ,  $K = c_{(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O 相})} / c_{(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相})}$ 。设碘在两种溶剂中均以  $\text{I}_2$  分子形式存在;  
(2) 若 25 °C  $\text{I}_2$  在水中的浓度是  $1.33 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则碘在  $\text{CCl}_4$  中的浓度为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

### 二、问答题 (35 分)

- (7 分) 指出下列体系分别有几相:  
(1) 空气; (2) 冰雹; (3) 金刚石和石墨混合物; (4) 白色的冰和盐的共晶体; (5) 一块黄铜 (30 % 的锌-铜合金); (6) 酒精水溶液; (7) 油和水的混合物; (8) 密闭容器中让碳酸钙分解并达到平衡; (9) 牛奶。
- (7 分) 在一定温度、压力下, 为什么物理吸附都是放热过程?
- (7 分) 试表述光化学第一定律和光化学第二定律, 并阐述其适用范围。



4. (7分) 简述斯特恩双电层模型的要点, 指出热力学电势、斯特恩 (Stern) 电势和  $\zeta$  电势的区别。
5. (7分) K、Na 等碱金属的皂类作为乳化剂时, 易于形成 O/W 型的乳状液; Zn、Mg 等高价金属的皂类作为乳化剂时, 则易于形成 W/O 型的乳状液, 试说明原因。

### 三、计算题 (30 分)

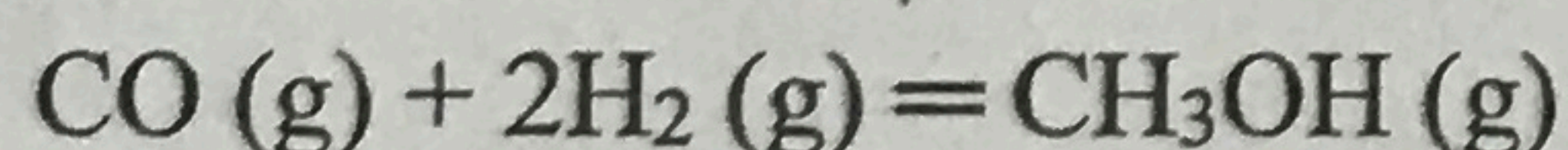
1. (15 分) 25 °C 时, 苯-水-乙醇系统的相互溶解度数据  $\omega/\%$  如下。

苯	0.1	0.4	1.3	4.4	9.2	12.8	17.5	20.0	30.0
水	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	35.0	30.0	27.7	20.5
乙醇	19.9	29.6	38.7	45.6	50.8	52.2	52.5	52.3	49.5
苯	40.0	50.0	53.0	60.0	70.0	80.0	90.0	95.0	
水	15.2	11.0	9.8	7.5	4.6	2.3	0.8	0.2	
乙醇	44.8	39.0	37.2	32.5	25.4	17.7	9.2	4.8	

- (1) 绘出三组分液-液平衡相图;
- (2) 在 1 kg 质量比为 42: 52 的苯与水的混合液 (两相) 中, 加入多少克的纯乙醇才能使系统成为单一的液相, 此时溶液的组成如何?
- (3) 为了萃取乙醇, 往 1 kg  $w(\text{苯}) = 60\%$ ,  $w(\text{乙醇}) = 40\%$  的溶液中加入 1 kg 水, 此时系统分成两层。苯层的组成为:  $w(\text{苯}) = 95.7\%$ ,  $w(\text{水}) = 0.2\%$ ,  $w(\text{乙醇}) = 4.1\%$ 。问水层中能萃取出乙醇多少克? 萃取效率 (已萃取出的乙醇占乙醇总量的分数) 多大?

2. (15 分)

- (1) 应用路易斯-兰德尔规则及逸度因子图, 求 250 °C, 20.265 MPa 下, 合成甲醇反应的  $K_\phi$ :



- (2) 已知 25 °C 时上述反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = 25.899 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求此反应的  $K^\ominus$ ;
- (3) 化学计量比的原料气, 在上述条件下达到平衡, 求混合物中甲醇的 摩尔分数。