

# 电子科技大学

## 2007 年攻读硕士研究生入学试题

### 考试科目: 426 物理化学

1. (10 分) 在  $100\text{kPa}$  下, 斜方硫( $\alpha\text{-S}$ )转变为单斜硫( $\beta\text{-S}$ )的转变温度为  $369.9\text{K}$ , 已知斜方硫及单斜硫在  $298.2\text{K}$  的标准燃烧焓分别为  $-296.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-297.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求斜方硫转变为单斜硫的晶型转变热。

已知  $C_{p,m}(\alpha) = 22.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(\beta) = 23.64\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. (15 分) 在  $90^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  下,  $1\text{mol}$  过饱和水蒸气凝结为同温同压下的水, 求过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta F$  及  $\Delta G$ 。已知水的  $C_{p,m}(l) = 73.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,

$C_{p,m}(g) = (30.0 + 0.0107T)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 水在正常沸点的摩尔蒸发热为  $40.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

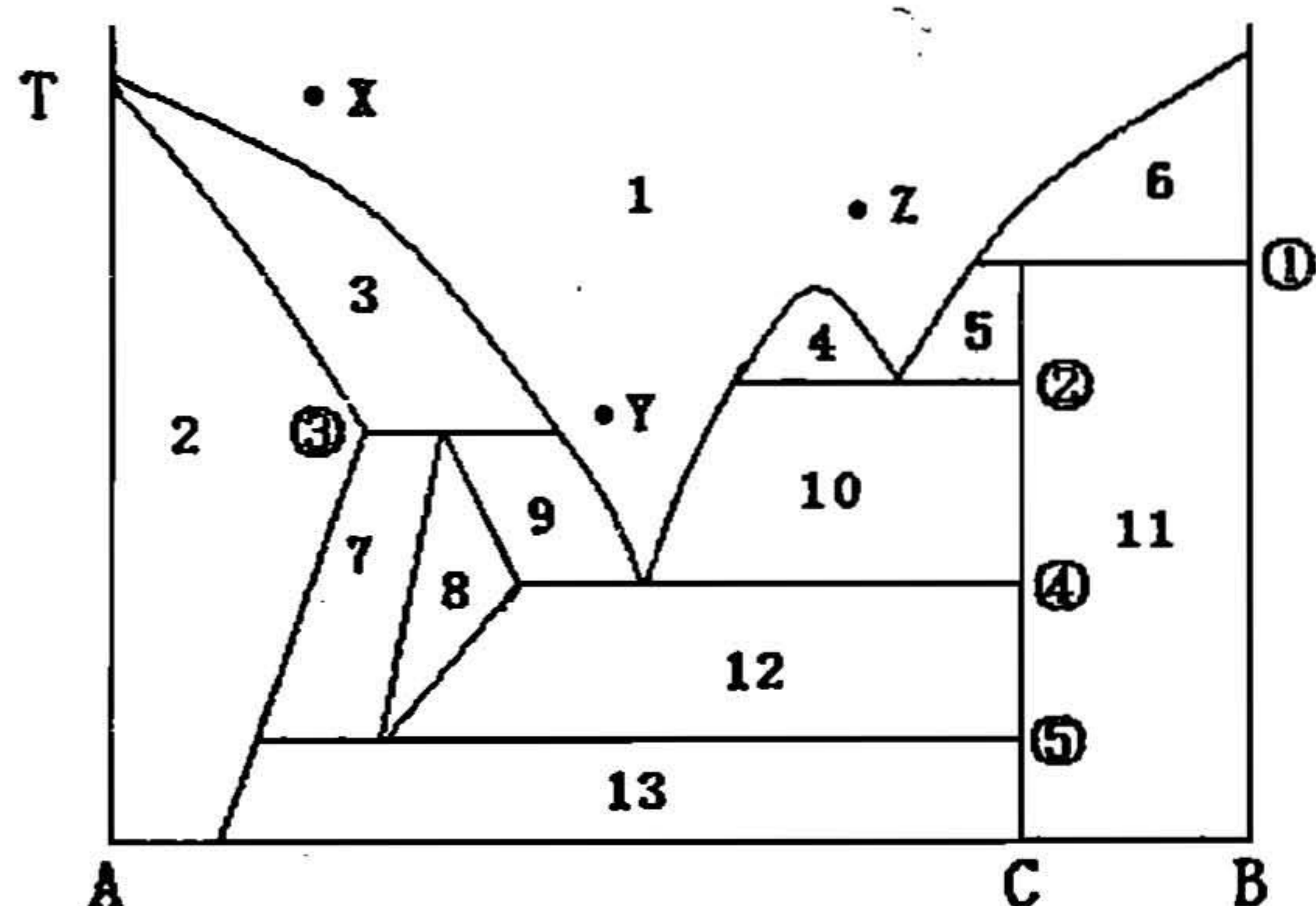
3. (15 分) 证明绝热可逆过程中  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间的三个关系式

$$(1) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} \quad (2) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (3) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s = -\frac{1}{\gamma-1}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

4. (10 分) 某水溶液含有非挥发性溶质, 在  $271.65\text{K}$  时凝固, 求: (1) 该溶液的正常沸点; (2) 在  $298.15\text{K}$  时的蒸气压 (该温度时纯水的蒸气压为  $3.178\text{kPa}$ ); (3)  $298.15\text{K}$  时的渗透压 (假定为理想溶液)。已知水的  $K_b = 0.52\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $K_f = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

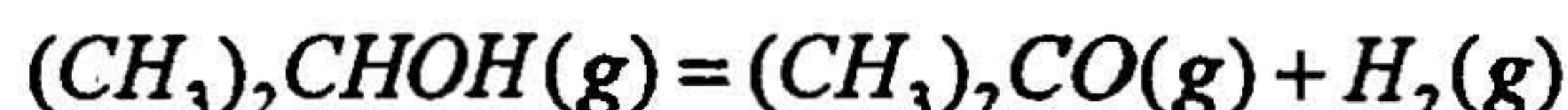
5. (15 分) 二组分凝聚体系相图如图所示。

- (1) 指出各部分相的组成;
- (2) 水平线① ② ③ ④ ⑤的意义;
- (3) 分别从 X、Y、Z 点分别开始降低温度, 各点最先析出的固体是什么?





6. (15 分) 已知反应:



$\Delta C_{p,m} = 16.72 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , 在 457.4K 时的  $K_p^\theta = 0.36$ , 在 298.15K 时的

$\Delta_r H_p^\theta = 61.5 kJ \cdot mol^{-1}$ 。(1) 写出  $\ln K_p^\theta = f(T)$  的函数关系式; (2) 求 500K 时的  $K_p^\theta$  值。

7. (10 分) 在 298K 时, 某水溶液含  $0.002 mol \cdot kg^{-1}$  的  $CaCl_2$ ,  $0.001 mol \cdot kg^{-1}$  的  $LaCl_3$ ,  $0.002 mol \cdot kg^{-1}$  的  $ZnSO_4$ , 计算  $CaCl_2$  的离子平均活度系数。

8. (15 分) 在 298K 时有一电池  $Pt, H_2(p^\theta) | HI(m) | AuI(s) + Au(s)$ , 已知当  $HI$  浓度  $m = 1 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$  时,  $E = 0.97V$ ; 当  $m = 3.0 mol \cdot kg^{-1}$  时,  $E = 0.41V$ , 电极  $Au^+ | Au(s)$  的  $\varphi^\theta = 1.68V$ , 计算 (1)  $HI$  浓度为  $3.0 mol \cdot kg^{-1}$  时的  $\gamma_{\pm}$ ; (2)  $AuI(s)$  的容度积。

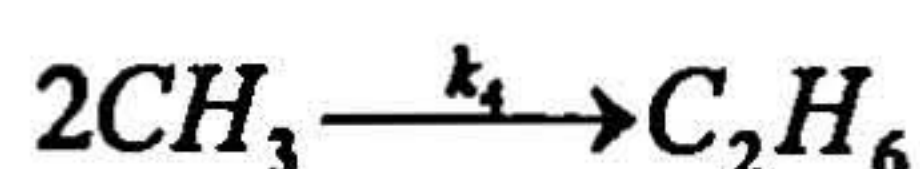
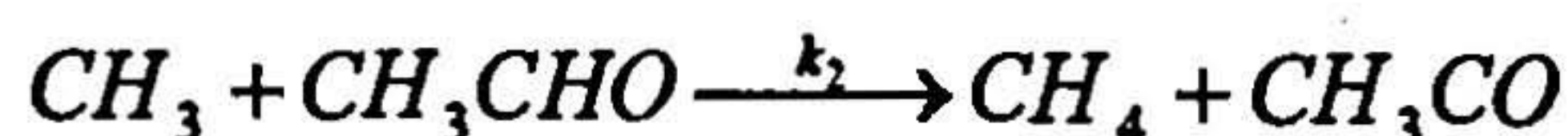
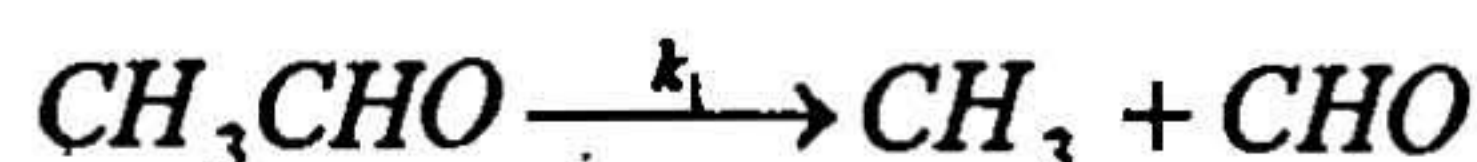
9. (10 分) 在 298K, 原始浓度  $Ag^+$  为  $0.1 mol \cdot kg^{-1}$  和  $CN^-$  为  $0.25 mol \cdot kg^{-1}$  的溶液中形成了配合离子  $Ag(CN)_2^-$ , 其离解常数  $K_a = 3.8 \times 10^{-19}$ , 试计算在该溶液中  $Ag^+$  的浓度和  $Ag(s)$  析出电势。设活度系数为 1, 已知  $\varphi_{Ag^+/Ag}^\theta = 0.7991V$ 。

10. (15 分) 反应  $Co(NH_3)_5F^{2+} + H_2O \xrightarrow{H^+} Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + F^-$  被酸催化, 若反应速率公式为  $r = k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^\alpha [H^+]^\beta$ , 在一定温度及初始浓度条件下测得分数衰期为

$T/K$	298	298	308
$[Co(NH_3)_5F^{2+}]/mol \cdot dm^{-3}$	0.1	0.2	0.1
$[H^+]/mol \cdot dm^{-3}$	0.01	0.02	0.01
$t_{1/2} \times 10^{-2}/s$	36	18	18
$t_{1/4} \times 10^{-2}/s$	72	36	36

计算 (1) 反应级数  $\alpha$  和  $\beta$  的值; (2) 不同温度时的反应速率  $k$  的值; (3) 反应实验活化能  $E_a$  值。

11. (10 分) 乙醛的离解反应  $CH_3CHO = CH_4 + CO$  是由下面的几个步骤构成的





试导出:  $\frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_3CHO]^{3/2}$

12. (10 分) 在 298K 时, 水的表面张力为  $72.8 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$ , 试计算曲率半径为  $10^{-8} m$  的凸形液滴的蒸汽压  $p_1$  与同样曲率半径的凹形液滴的蒸汽压  $p_2$  之比。设水的密度为  $1.0 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ 。