

电子科技大学

2008 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目: 834 物理化学

所有答案必须写在答题纸上, 写在试卷或草稿纸上无效。

1 (10 分) 1mol 某种气体, 在温度 T 时由 V_1 变化到 V_2 , 试求体系的熵变。设气体的状态方程为: $pV = RT - \frac{\alpha}{V}$

2 (15 分) 已知合成氨反应 $1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) = NH_3(g)$ 的

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, C_{p,m}(N_2) = 29.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

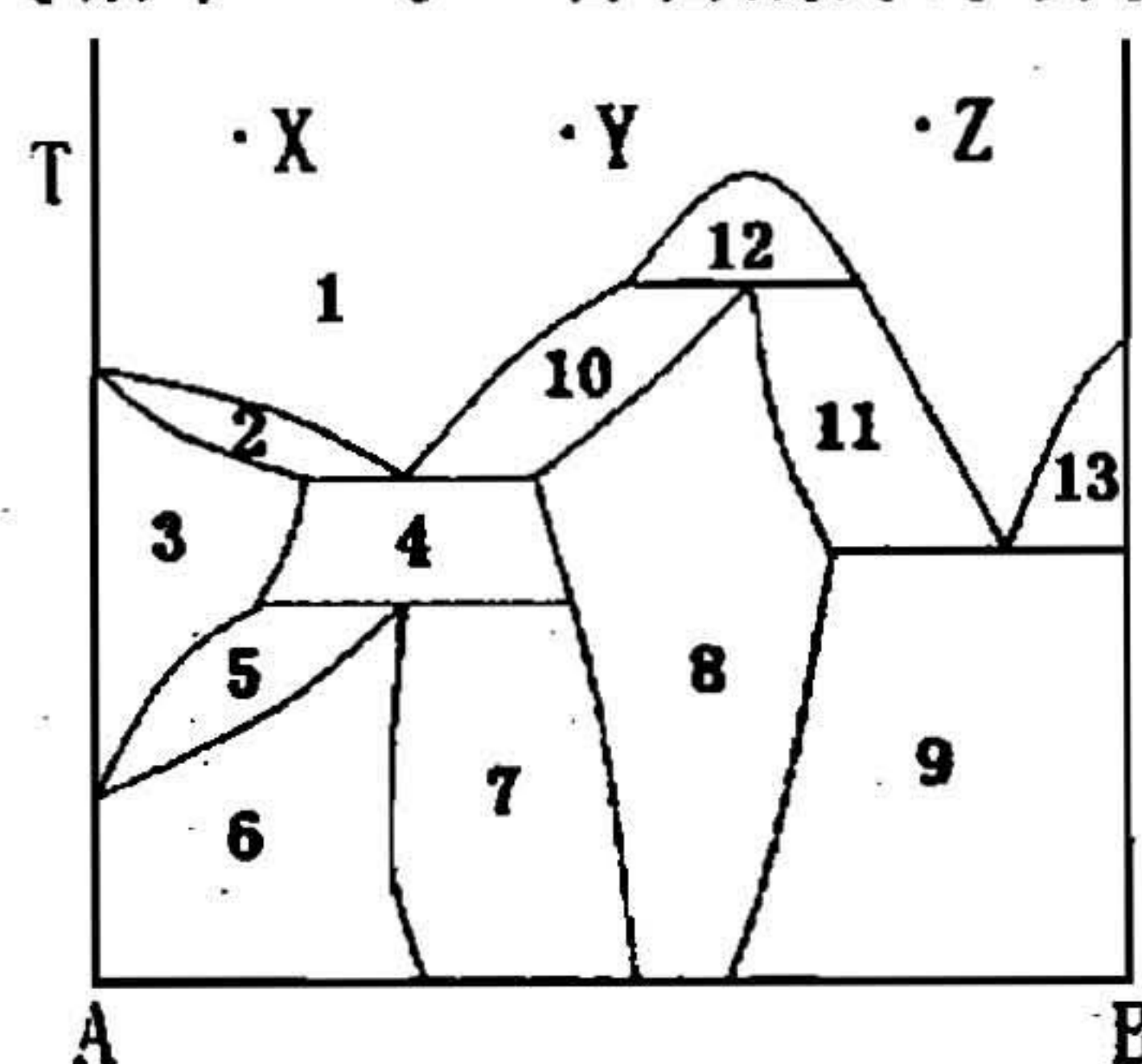
$$C_{p,m}(H_2) = 28.56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, C_{p,m}(NH_3) = 40.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}。求 500\text{K} 生成 1\text{mol} NH_3(g) 的恒容反应热。$$

3 (20 分) 1mol 理想气体 He , 由 273K , $3p^\theta$ 绝热可逆膨胀到 $2p^\theta$, 求此过程的 ΔS 、

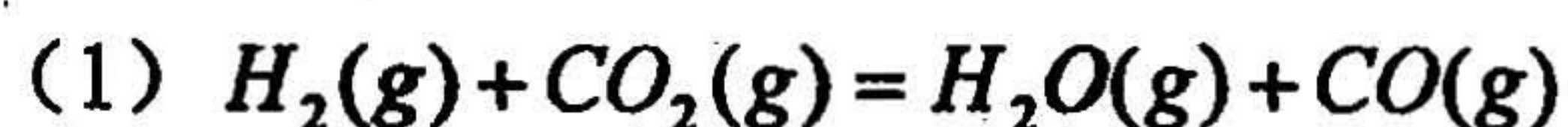
$$\Delta F \text{ 和 } \Delta G。已知 He 的标准熵 $S_m^\theta(298\text{K}) = 126.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}。$$$

4 (10 分) 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物, 在 343K 时, 1mol 纯 A 与 2mol 纯 B 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66kPa 。若在液态混合物中再加入 3mol 纯 A , 则液态混合物的总蒸气压为 70.93kPa 。试求: (1) 纯 A 与纯 B 的饱和蒸气压; (2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 与 B 各自的摩尔分数。

5 (15 分) 二组分系统相图如图所示, (1) 指出各区域平衡共存的相; (2) 图中各水平线的意义; (3) 分别从 X 、 Y 、 Z 点开始冷却, 最先析出的固体是什么?

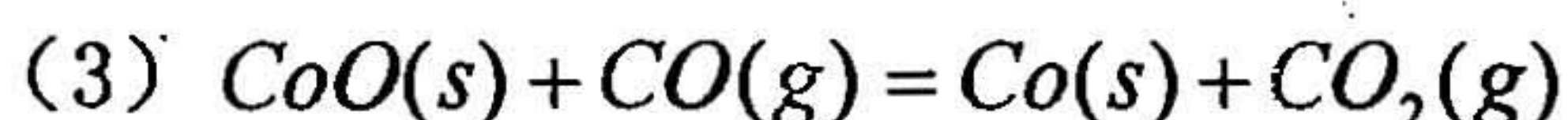


6 (15 分) 在 723K 时, 将 $0.1\text{mol} H_2$ 和 $0.2\text{mol} CO_2$ 通入抽空的瓶中, 发生如下反应:



平衡后总压力为 50.66kPa , 经分析其中水蒸气的摩尔分数为 10% 。现在容器中加入过量的 $CoO(s)$ 和 $Co(s)$, 在容器中又增加了如下的平衡:





经分析此时容器中水蒸气的摩尔分数为 30%，试计算平衡常数 K_1 、 K_2 和 K_3 。

7 (15 分) 已知反应 $\text{H}_2(g) + \text{HgO}(s) \rightarrow \text{Hg}(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$,

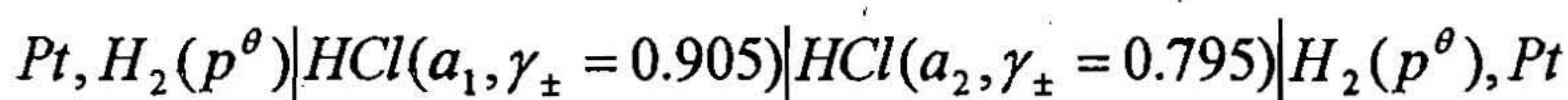
$$\Delta_r G_m^\theta(T) = (-1.957 \times 10^5 + 56.90T/K) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 求此反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $\Delta_r C_{p,m}$;

(2) 将上述反应设计成电池;

(3) 求 $p(\text{H}_2) = 0.5p^\theta$ 时, 电池在 298.15K 的电动势以及该电池在 298.15K 可逆放电 1F 时, 与环境交换的热量。

8 (10 分) 已知 298K 时下列电池电动势 $E = 0.0191 \text{V}$:



其中: $a_1 = 0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $a_2 = 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(1) 计算在此浓度范围内的正、负离子的迁移数;

(2) 计算该电池的液接电势。

9 (15 分) 有一平行反应: $A \xrightarrow{k_1} B \quad A \xrightarrow{k_2} C$

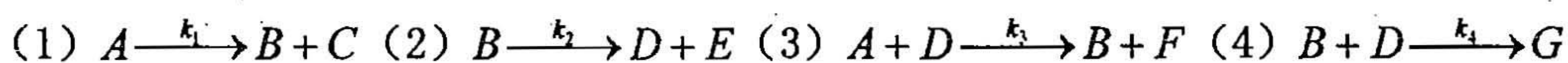
在 1000K 时, $k_1 = 5.65 \text{min}^{-1}$, $k_2 = 3.74 \text{min}^{-1}$, 并已知反应的活化能

$E_1 = 20.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2 = 26.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算: (1) 反应物 A 转化 90% 所需时间;

(2) 反应物 A 的半衰期; (3) 产物 B 和 C 的浓度比; (4) 总反应的表现活化能;

(5) 若反应物 A 的初始浓度 $c_{A0} = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 0.1min 后产物 B 的浓度。

10 (15 分) 某有机物质 A 的热分解反应为一链反应, B、D 为自由基, C、E、F 为中间物质, G 为最终稳定产物, 反应机理如下:



其中 (1) 为链引发, (2) 和 (3) 为链传递; (4) 为链终止。证明反应对 A 为一级。

11 (10 分) 在 298K 时, 某物质在水中所形成的饱和溶液浓度为 $5.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

计算直径为 $0.01 \mu\text{m}$ 的该物质微球在水中的溶解度。已知在该温度下该物质与水的

γ_{1-s} 为 $0.0257 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 该物质的密度为 $1566 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 分子量为 168。