

电子科技大学  
2009 年攻读硕士学位研究生入学试题  
考试科目： 834 物理化学

注：所有的答案必须写在答题纸上，做在试卷或草稿纸上无效。

1. (10 分) 某高压容器中含有未知气体，可能是氮或氩气。今在  $298\text{K}$  时取出一些样品，从  $5\text{dm}^3$  绝热膨胀到  $6\text{dm}^3$ ，温度降低了  $21\text{K}$ ，问能否判断容器中是何种气体？

2. (15 分) 已知某实际气体状态方程为  $pV_m = RT + b$  ( $b = 2.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

(1) 计算  $1\text{mol}$  该气体在  $298\text{K}$ ， $10p^\ominus$  下，反抗恒外压  $p^\ominus$  恒温膨胀过程所作的功；

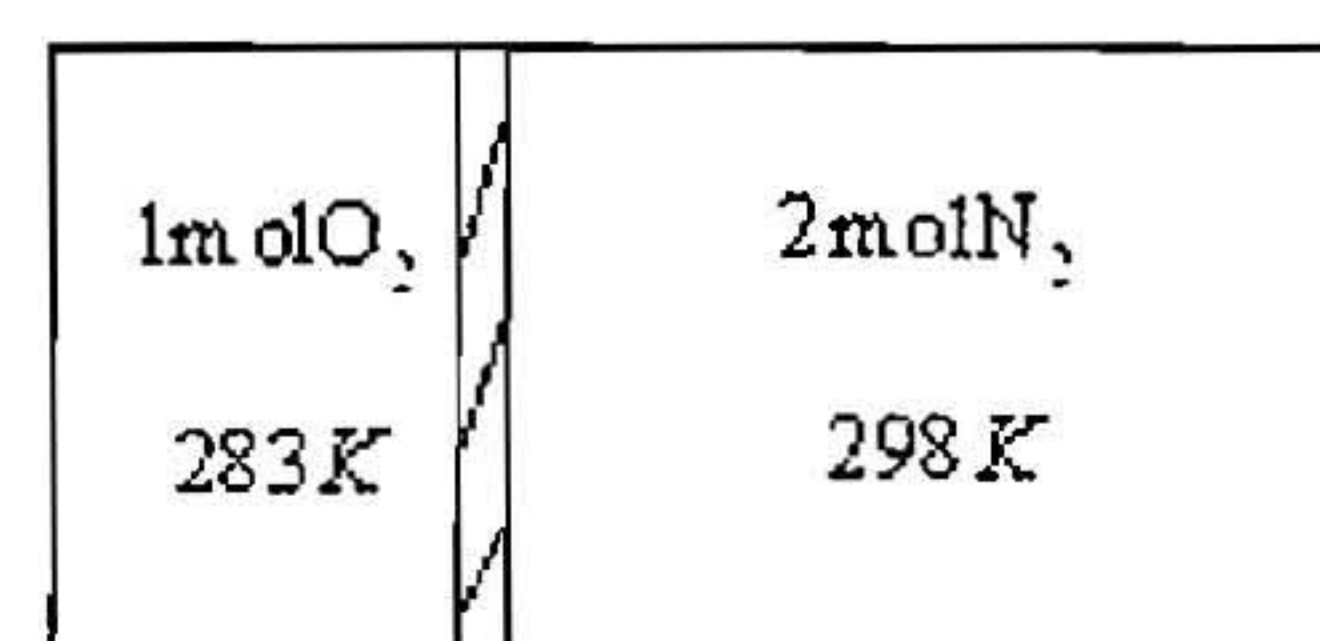
(2) 若该气体为理想气体，经历上述过程做功多少？

(3) 计算过程 (1) 的  $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ ， $\Delta F$ ， $\Delta G$ ；

(4) 选择合适判据判断过程可逆性；

(5) 该气体的热容与温度无关，试导出该气体在绝热可逆过程中的过程方程式。

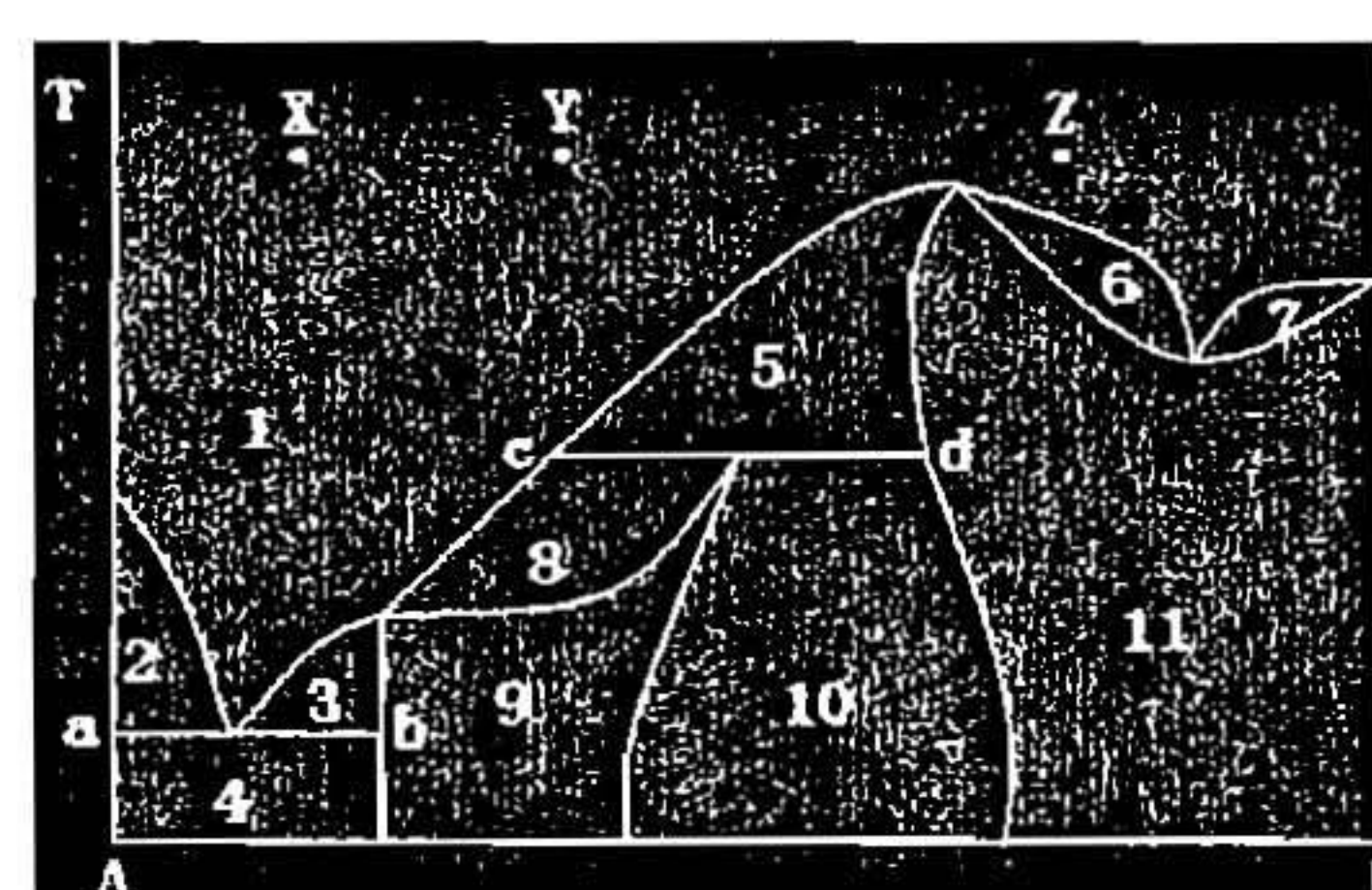
3. (15 分) 有一绝热体系如右图所示，中间隔板为导热壁，右边容积为左边容积的 2 倍，已知两种气体的  $C_{V,m} = 28.03\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求：(1) 不抽掉隔板达平衡后的  $\Delta S$ ；(2) 抽去隔板达平衡后的  $\Delta S$ 。



4. (10 分) 证明 (1)  $\mu_B = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{V,U,n_c}$  (2)  $\left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_c} = S_{B,m} - V_{B,m} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$

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) 各水平线的意义；
- (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) 在  $323.15\text{K}$ ， $66.66\text{kPa}$  压力下，球形瓶中充入  $\text{N}_2\text{O}_4$  后，重量为  $71.981\text{g}$ ，将瓶抽空后称重为  $71.217\text{g}$ 。在  $298.15\text{K}$ ，将瓶中充满水称重为  $555.900\text{g}$ ，(以上数据已作空气浮力校正)。已知水在  $298.15\text{K}$  时密度为  $0.9970\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试求：

- (1) 球形瓶中气体的总摩尔数；(设为理想气体)；(2) 求总摩尔数与初始  $\text{N}_2\text{O}_4$  的摩尔数之比；(3) 计算  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解百分数；(4) 设瓶中总压为  $66.66\text{kPa}$ ，求  $\text{N}_2\text{O}_4$  与  $\text{NO}_2$  的分压；(5) 求  $323.15\text{K}$  下，上述反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  是多少？



7. (10 分) 在 298K 时电解用  $Pb(s)$  作电极的  $Pb(NO_3)_2$  溶液, 该溶液的浓度为每 1kg 水中含有 16.64g  $Pb(NO_3)_2$ , 当与电解池串联的银库仑计中有 0.1658g 银沉淀后就停止通电, 阳极部溶液质量为 62.50g, 经分析含有  $Pb(NO_3)_2$  1.51g, 计算  $Pb^{2+}$  的迁移数。

8. (15 分) 根据下列在 298K 和  $p^\ominus$  下的数据, 计算  $HgO(s)$  在该温度时的离解压。

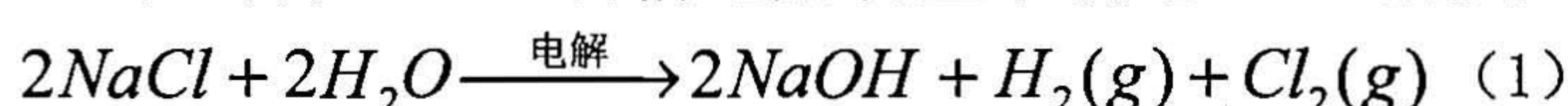
(1) 电池  $Pt, H_2(p^\ominus) | NaOH(a=1) | HgO(s) + Hg(l)$  的  $E^\ominus = 0.9265 V$

(2) 反应  $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2} O_2(p^\ominus) = H_2O(l)$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -285.85 kJ \cdot mol^{-1}$

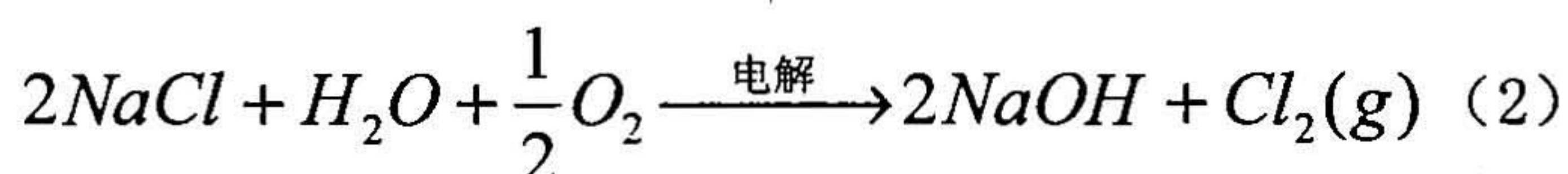
(3) 298K 时下列各物质的摩尔熵值

化合物	$HgO(s)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$	$Hg(l)$	$H_2(g)$
$S_m^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

9. (15 分) 工业上目前电解食盐水制造  $NaOH$  的反应为



有人改造电解池的结构, 使电解食盐水的总反应为



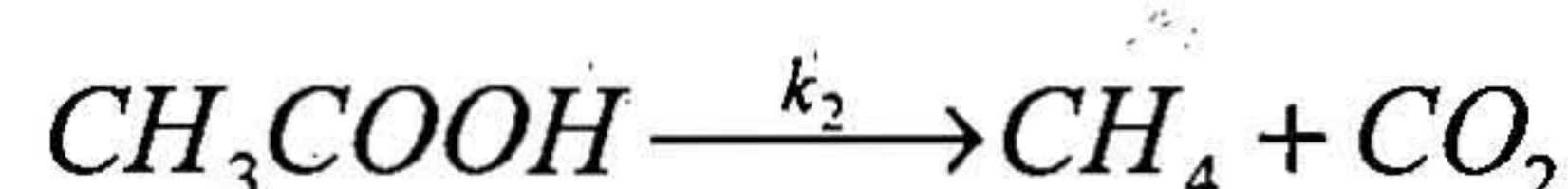
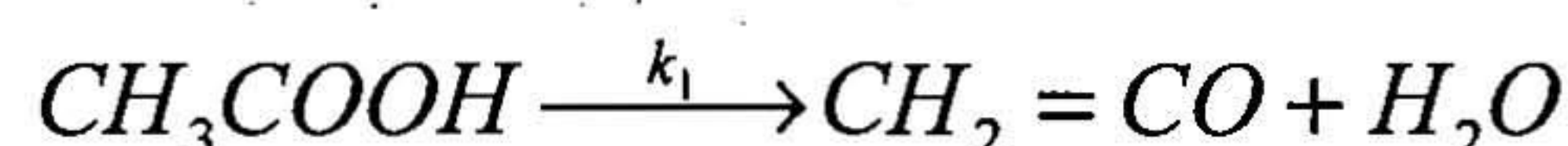
(1) 分别写出两种电池总反应的阴极和阳极反应;

(2) 计算在 298K 时, 两种反应的理论分解电压各为多少? 设活度均为 1,  $pH=14$ ;

(3) 计算改进方案在理论上可节约多少电能(用百分数表示)?

已知  $\varphi_{OH^-, H_2}^\ominus = -0.8281 V$ ;  $\varphi_{O_2, OH^-}^\ominus = 0.401 V$ ;  $\varphi_{Cl_2, Cl^-}^\ominus = 1.3596 V$

10. (15 分) 醋酸高温裂解制乙烯酮, 副反应生成甲烷



已知 916K 时  $k_1 = 4.65 s^{-1}$ ,  $k_2 = 3.74 s^{-1}$ 。试计算: (1) 反应掉 99% 的醋酸需要的时间; (2) 916K 时乙烯酮在产品中所占的百分率; 如何提高选择性?

11. (15 分) 293.2K 及  $p^\ominus$  时, 将半径  $r_1 = 1.00 \times 10^{-3} m$  的水滴可逆地分散成半径  $r_2 = 1.00 \times 10^{-9} m$  的小水滴, 已知该温度下水的表面张力为  $0.0728 N \cdot m^{-1}$ , 水分子的半径  $r_0 = 1.20 \times 10^{-10} m$ , 求 (1) 分散前后的比表面; (2) 表面吉布斯自由能的变化;

(3) 完成上述过程, 环境所作的表面功; (4) 估算水滴分散前后一个水滴的表面分子数与水滴中总分子数之比。