

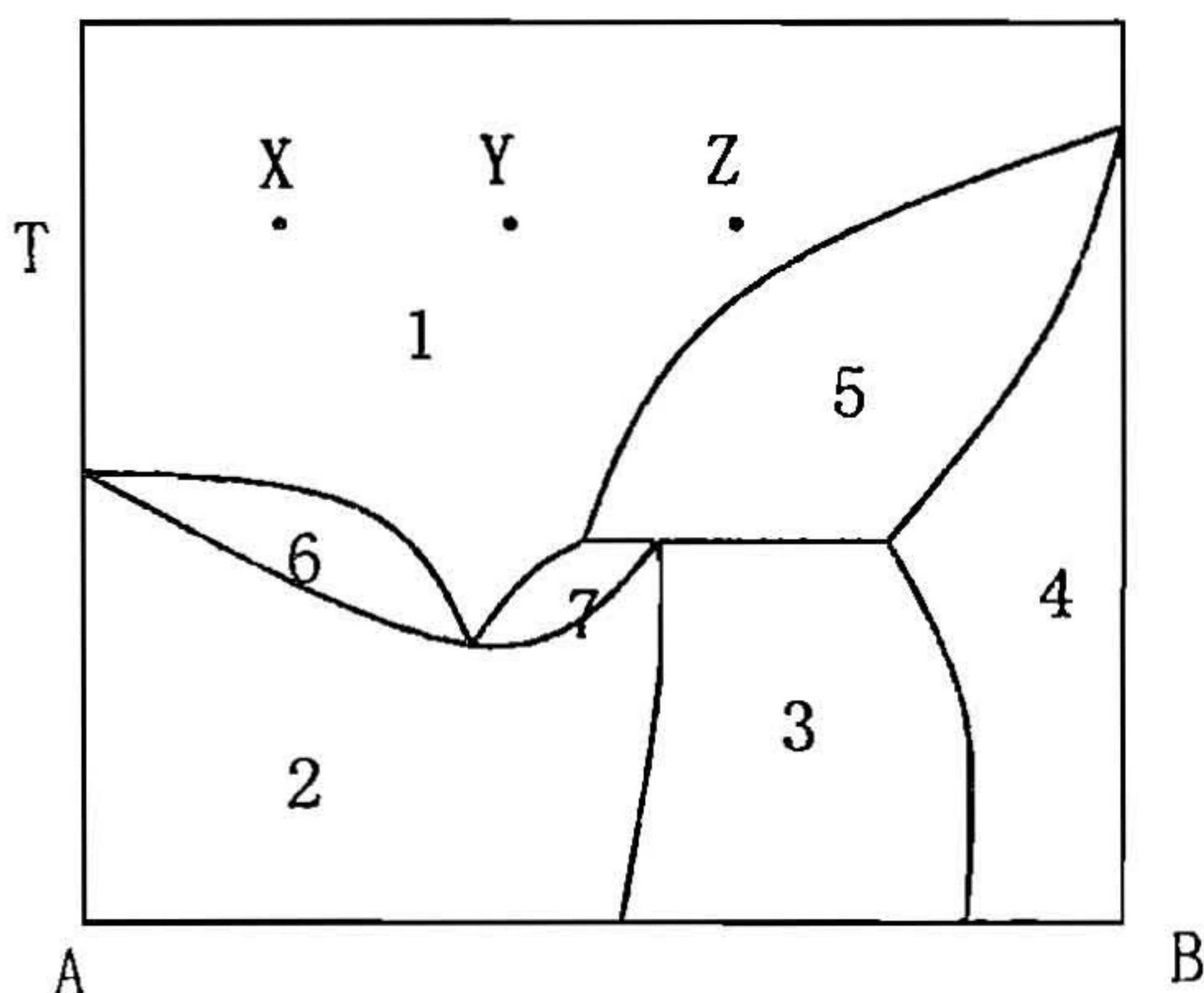
电子科技大学 2011 年攻读硕士学位研究生入学试题

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。

- (10 分) 已知 CO_2 的 $\mu_{J-T} = 1.07 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$, $C_{p,m} = 36.6 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算: (1) 50g CO_2 在 25°C 下由 10^5 Pa 恒温压缩到 10^6 Pa 时的 ΔH 。如果实验气体是理想气体, 则 ΔH 又应为何值? (2) 若该气体由 25°C , 10^5 Pa 变化到 40°C , 10^6 Pa , 求 ΔH 。
- (15 分) 试判断在标准压力下, -5°C 的过冷液态 C_6H_6 是否会自动凝结。已知液态 C_6H_6 的正常凝固点是 5°C , $\Delta_{\text{fus}} H_m^\theta = 9940 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, l) = 127 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, s) = 123 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (15 分) 试证明气体的焦耳系数有下列关系式: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]$,
并证明对理想气体来说: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$, 对范德华气体来说: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \frac{a}{V_m^2}$
- (15 分) 298K , p^θ 下苯 (组分 1) 和甲苯 (组分 2) 混合组成理想溶液, 求下列过程所需的最小功: (1) 将 1mol 苯从 $x_1 = 0.8$ (状态 I) 稀释到 $x_1 = 0.6$ (状态 II), 用甲苯稀释。(2) 将 1mol 苯从状态 II 分离出来。

- (10 分) AB 二组分凝聚系统平衡相图如右图。
(1) 说明各区域相的组成;
(2) 图中水平线的意义;
(3) 分别从 X、Y、Z 点冷却, 最开始析出的固体。

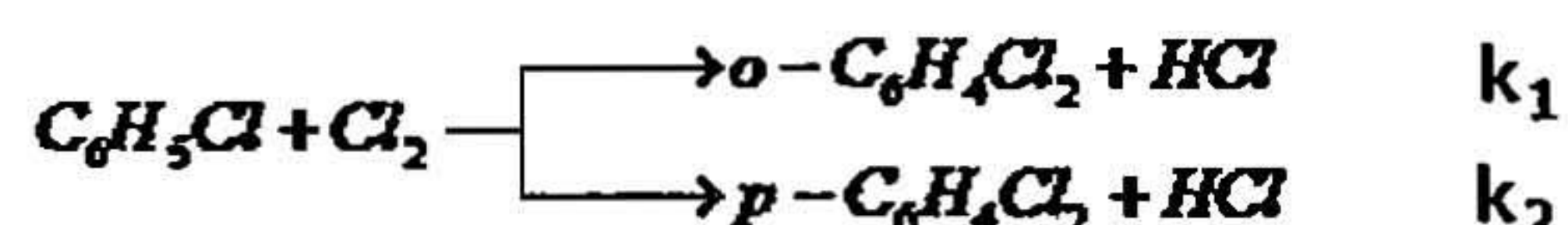


- (15 分) 已知 298K 时的下列数据

	$\text{BaCO}_3(s)$	$\text{BaO}(s)$	$\text{CO}_2(g)$
$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1219	-558	-393
$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	112.1	70.3	213.6

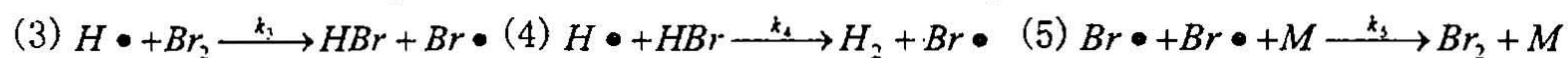
试计算: (1) 298K 时 BaCO_3 分解反应的 $\Delta_r G_m^\theta$, $\Delta_r H_m^\theta$, $\Delta_r S_m^\theta$; (2) 298K 时 BaCO_3 的分解压力; (3) 假设分解反应的 $\Delta C_p = 0$, 求 BaCO_3 的分解温度; (4) 若已知分解反应的 $\Delta C_p = 4.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 1000K 时 BaCO_3 的分解压力。

7. (15 分) 在 298K 时, 用 Pb(s) 作电极电解 $\text{Pb(NO}_3)_2$ 溶液, 该溶液的浓度为每 1000g 水中含有 $\text{Pb(NO}_3)_2$ 16.64g。当与电解池串联的银库仑计中有 0.1658g 银沉积后就停止通电。已知阳极部溶液质量为 62.50g, 经分析含有 $\text{Pb(NO}_3)_2$ 1.151g, 试计算 Pb^{2+} 的迁移数。已知原子量银为 107.9, 铅为 207.2, 氮为 14。
8. (15 分) 在标准压力下, 白锡和灰锡在 18°C 时达到平衡, 由白锡直接转化为灰锡的热效应是 $-2.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试计算电池: $\text{Sn(白锡)}|\text{SnCl}_2(m)|\text{Sn(灰锡)}$ 在 0°C 和 25°C 时的电动势。
9. (15 分) 当有 I_2 存在作为催化剂时, 氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) 与 Cl_2 在 $\text{CS}_2(l)$ 溶液中发生如下平行反应 (均为二级反应):



设在温度和 I_2 的浓度一定时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 与 Cl_2 在 $\text{CS}_2(l)$ 溶液中的起始浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 30min 后有 15% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转变为 $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 有 25% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 。试计算两个速率常数 k_1 和 k_2 。

10. (15 分) 推导气相合成 HBr 的速率方程, 其总包反应为: $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) = 2\text{HBr}(g)$, 其反应历程为: (1) $\text{Br}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot + \text{M}$ (2) $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}\cdot$



11. (10 分) 如果水中仅含有半径为 $1.00\times 10^{-3}\text{mm}$ 的空气泡, 试求这样的水开始沸腾的温度为多少度? 已知 100°C 以上水的表面张力为 $0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 汽化热为 $40.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。