

2006 年深圳大学硕士研究生入学考试专业课试题

(答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸上无效)

专业

材料物理与化学

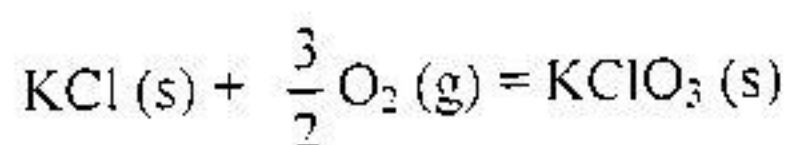
考试科目

物理化学

(每小题 7 分, 共 70 分)

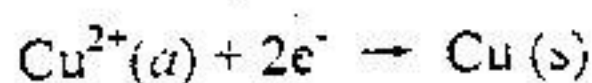
一、基本题

- 1、298 K 及 p^\ominus 下, 1 mol 过冷水蒸气变为同温同压下的水, 求此过程的 ΔG_m 。已知 298 K 时水的蒸汽压为 3160 Pa。
- 2、将 1 mol 压力为 p^\ominus 的氢与 1 mol 压力为 p^\ominus 的氮在 298 K 下定温混合, 混合后的总压为 p^\ominus , 求混合熵 ΔS 。(气体可视为理想气体, $\Delta H = 0$)
- 3、225 g 水中含有 4.5 g 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (摩尔质量为 60 g/mol)。该溶液的沸点为 100.17 °C, 求水的沸点升高常数 K_b 。
- 4、求水在 150 °C 的蒸汽压。已知水的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为 44 kJ · mol⁻¹ 且假定与温度无关。
- 5、18 °C 时, 0.05 mol · dm⁻³ HAc 的电导率为 0.044 S · m⁻¹, 相同温度下 H⁺ 与 Ac⁻ 离子的无限稀释摩尔电导率分别为 0.0310 与 0.0077 S · m² · mol⁻¹, 求 HAc 的电离常数 α 。
- 6、计算 298 K 时的反应



的标准平衡常数 K^\ominus 。已知 KCl(s) 与 KClO₃(s) 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 -408.3 与 -289.9 kJ · mol⁻¹。

7、已知电极反应:



在 298 K 时的标准电极电势 φ^\ominus 为 0.337 V。求铜离子活度 a 为 0.01 时的电极电势 φ 。

- 8、氢气在 Zn 电极上析出的过电势 η 为 0.7 V。Zn 电极: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{a})$ 的标准电极电势 φ^\ominus 为 -0.763 V。若以 Zn 电极为阴极, 在酸性溶液中电解沉积金属锌而不使氢气析出, 溶液的 pH 应大于多少? 设 Zn^{2+} 的活度 a 为 1, 氢气析出的有效压力为 p^\ominus 。

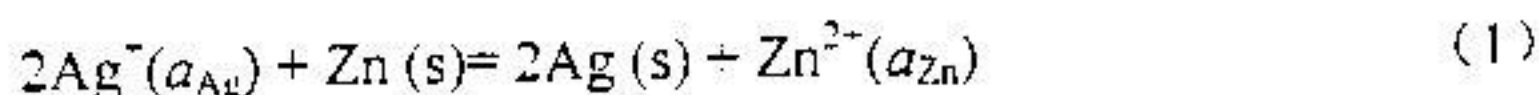
9、20 °C 时水的比表面能为 0.0728 J · m⁻², 水的饱和蒸汽压为 2.34 × 10³ Pa, 问半径为 1 × 10⁻⁸ m 的小水滴的蒸汽压为多少?

10、30 °C 时 N₂O₅ 在 CCl₄ 中的分解反应为一级反应, 反应的速率常数 k_1 为 8.2 × 10⁻⁵ s⁻¹, 求此反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。

二、综合题 (共 56 分)

1、银锌电池在 p^\ominus 压力下弱酸性水溶液中的反应为

(24 分)



且已知 298.2 K 时 Ag 与 Zn 的电极电势分别为: $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.7991 \text{ V}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.7628 \text{ V}$ 。

① 写出反应 (1) 的可逆电池表示式;

② 写出电池反应 (1) 的正、负极的电极反应;

③ 求反应 (1) 在 298.2 K 时的标准平衡常数 K^\ominus ;

④ 查表得 298.2 K 时, 银离子与锌离子的标准生成焓分别为 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}^+) = 105.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}) = -152.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。且假定反应 (1) 的 $\Delta_r C_p = 0$, 银离子与锌离子的活度均为

1。求 50 °C 时的可逆电池电动势 E ;

⑤ 求反应 (1) 298.2 K 时, 反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的电池的可逆热效应 Q 。假定银离子与锌离子的活度均为 1;

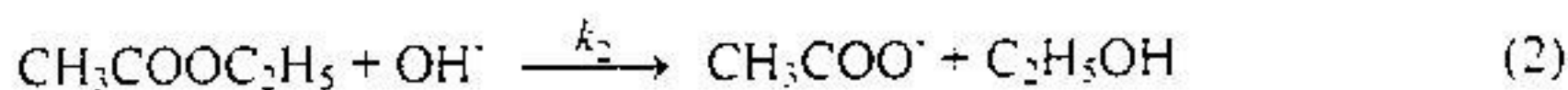
⑥ 若电池短路 (不做电功), 求反应 (1) 定温在 298.2 K 时反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的热效应 Q_p 。假定银离子与锌离子的活度均为 1;

⑦ 求银离子与锌离子的活度均为 0.1, 298.2 K 时的可逆电池电动势 E ;

⑧ 当电池溶液的 pH 从 3 变到 4.5, 但是维持银离子与锌离子的活度不变, 电池的可逆电池电动势 E 的改变值 ΔE 。

2、乙酸乙酯的皂化反应为二级反应:

(20 分)



反应速率常数 k_2 25 °C 时为 $0.1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。求:

① 乙酸乙酯与碱(NaOH) 的起始浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应在 25 °C 进行的半衰期 $t_{1/2}$;

② 上述条件下, 乙酸乙酯分解 80% 所需要的时间 $t_{80\%}$;

③ 若反应速率常数 k_2 在 40 °C 时为 $0.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 乙酸乙酯皂化反应的活化能 E_a ;

④ 若碱(NaOH) 的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 大大过量, 反应 (2) 可视为一级反应。试估计在此情况下, 乙酸乙酯皂化在 25 °C 时分解 75% 所需的时间 $t_{75\%}$ 。

⑤ 其实反应 (2) 的逆反应也是存在的, 逆反应 25 °C 的速率常 k_{-2} 为 $1 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 试估计反应 (2) 25 °C 时的平衡常数 K 。

3、Mg (熔点 924 K) 和 Zn (熔点 692 K) 的相图具有两个低共熔点, 一个为 641 K (3.2% Mg, 质量百分数, 下同), 另一个为 620 K (49% Mg)。Mg 可与 Zn 形成稳定化合物 B (15.7% Mg), 其熔点为 863 K, 在体系的熔点曲线上对应一个最高点。 (12 分)

① 绘出 Mg 和 Zn 的相图; (示意图, 不要求刻度精确)

② 标出各个区的相与自由度;

③ 含 80% Mg 的质量为 10kg 的混合物从 973 K 的熔体冷却, 能得到的纯金属 Mg 最多为多少 kg? (即冷却到稍高于 620 K 时析出的 Mg)

三、问答题 (共24分)

1、热力学温标 T 是以卡诺循环来定义的, 任何一个体系的温度都不可能真正达到 0 K。为什么 (8 分)

2、物理化学研究的体系有什么特点或限制? 你对物理化学的意义与用处的最深体会是什么? 试举一例。 (16 分)