

西北工业大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

一、填空:(50 分)

1. 某理想气体经绝热恒外压压缩, ΔU (1)0, ΔH (2)0。

2. 298 K 时某化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -16.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r C_{p,m} = -16.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该化学反应在 (3) K 温度下反应时的反应热为零。

3. 已知 $dF = -SdT - pdV$, 则 $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V =$ (4), $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T =$ (5), $\left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_V =$ (6)。

4. 1 mol 理想气体从同一始态 $A(p_1, V_1, T_1)$ 分别经过绝热可逆膨胀到 $B(p_2, V_2, T_2)$ 和绝热不可逆膨胀到 $B'(p_2, V_2', T_2')$ 两个过程, 这两个过程具有的关系是 T_2 (7) T_2' , V_2 (8) V_2' , ΔS (9) $\Delta S'$ 。

5. 1 mol 液态水由 100 °C, 101.325 kPa 向真空蒸发为 100 °C, 101.325 kPa 的水蒸气, 已知此过程的 $\Delta H = 40.6 \text{ kJ}$, 则该过程的 $Q =$ (10) kJ, $W =$ (11) kJ, $\Delta U =$ (12) kJ, $\Delta S =$ (13) $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta F =$ (14) kJ, $\Delta G =$ (15) kJ, 并可以用 (16) 函数的改变量来判断此过程的方向。

6. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$ ($b = 4 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 当 1 mol 该气体从 300 K, 100 kPa 转变到 300 K, 500 kPa 时, 该过程的 $\Delta G =$ (17) J。

7. 指出下列公式的适用条件:

(1) $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) + nc_{p,m} \ln(T_2/T_1)$ (18);

(2) $\Delta S - \sum \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \begin{cases} \text{可逆} \\ \text{不可逆} \end{cases}$ (19);

(3) $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (20);

(4) $\Delta S = \Delta H/T$ (21);

(5) $dF = -SdT - pdV$ (22);

(6) $\Delta F = W$ (23);

(7) $\Delta_{mix} S = -R \sum_B n_B \ln y_B$ (24);

(8) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S =$ (25)。

8. 氯仿(1)和丙酮(2)形成非理想液体混合物, 在 T 时测得总蒸气压为 29 397.6 Pa, 蒸气中丙酮的摩尔分数 $y_2 = 0.818$, 该温度下纯氯仿的蒸气压为 29 570.9 Pa, 则此混合物中氯仿的活度 $a_1 =$ (26)。

9. 温度为 T 时纯 A 液体的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 在 101.325 kPa 时的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 则有 p_A^* (27) p_A , μ_A^* (28) μ_A , T_f^* (29) T_f 。

10. $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 30 °C 的 $K^\ominus = 6.55 \times 10^{-4}$, 则此温度下的分解压为 (30) kPa。

11. 某化学反应的 K^\ominus 与 T 的关系如下:

$$\ln K^\ominus = (1.00 \times 10^4 / T) - 8.0$$

则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus =$ (31) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus =$ (32) $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

12. 当 293 K 时, 反应为



则反应 $2\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2 = \text{D}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2$ 的 $K^\ominus =$ (33)。

13. 在一抽空的容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$, 加热时发生下述反应并达到平衡

考 研 论 坛



则该系统的独立组分数 $K = (34)$, 自由度 $f = (35)$, 若只有少许 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$, 而且已全部分解, 则该系统的 $K = (36)$, $f = (37)$ 。

14. 二元液系相图中, 恒沸点的自由度 $f = (38)$ 。

15. 对于二元液系, 若恒温下在液相中增加 A 的量使得气相的总压增加, 那么必定有气相组成 y_A (39) 液相组成 x_A 。

16. 已知 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\phi_{\text{Ni}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$

$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\phi_{\text{Ni}}^\ominus = 0.521 \text{ V}$

则 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 的 $\phi_{\text{Ni}}^\ominus = (40)$ 。

17. 25°C 时电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HI}(\text{aq}) | \text{AuI}(\text{s}) - \text{Au}$ 的电池电动势 $E = 0.543 \text{ V}$, 已知 $\phi_{\text{AuI}}^\ominus = 0.497 \text{ V}$, 则 HI 的活度 $a = (41)$, HI 离子的平均活度 $a_{\pm} = (42)$ 。

18. 反应 $2\text{A} \rightarrow 3\text{B}$, 则 $-dc_A/dt$ 和 dc_B/dt 之间的关系是 (43)。

19. 一级反应以 (44) 对时间作图为一一直线, 速率常数等于直线的 (45)。

20. 过渡状态理论认为反应物首先形成 (46), 反应速率等于 (47)。

21. 表面活性物质加入到溶液中, 引起溶液表面张力的变化 $\frac{d\sigma}{dc}$ (48) 0, 所产生的吸附是 (49) 吸附。

22. 兰格缪尔吸附等温式推导过程的假设是 (50)。

二、(16 分) 某气体的状态方程为 $pV = nRT + nbp$ ($b > 0$ 的常数), 对该气体试证明下列关系式成立。

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \quad (2) \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = nb;$$

$$(3) \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = -S - nR; \quad (4) C_p - C_v = nR.$$

三、(14 分) 已知水和异丁醇系统相图如附图 2.1 所示, 在 101.325 kPa 时, 系统的共沸点为 89.7°C , 三相平衡时的组成如附图 2.1 所示。

(1) 指出各相区存在的相态和自由度 f ;

(2) 绘出 a, b 两物系点冷却时的步冷曲线;

(3) 今有 350 g 和 150 g 异丁醇形成的系统在 101.325 kPa 下由室温加热, 问当温度刚到达共沸点 ($t_m - dt$), 系统处于相平衡时存在哪些相, 其质量各为多少克? 当温度从共沸点刚有上升趋势 ($t_m + dt$), 系统处于相平衡时存在哪些相, 其质量又各为多少克?

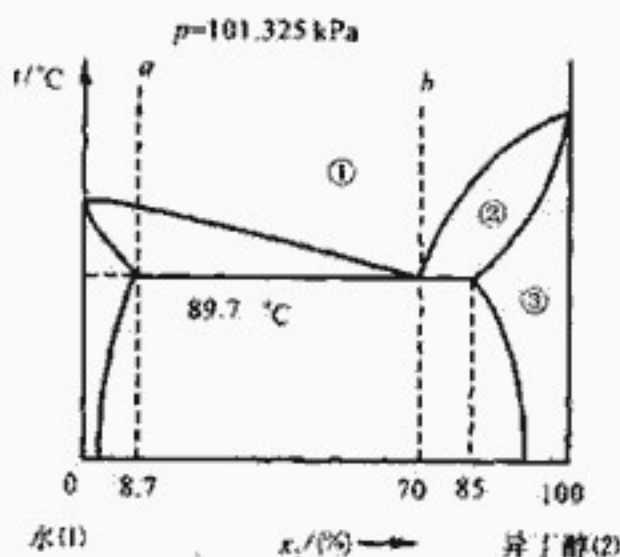
四、(20 分)

电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) - \text{Hg}$, 电池电动势与温度的关系为: $E(\text{V}) = 0.0694 + 1.88 \times 10^{-3} T - 2.9 \times 10^{-6} T^2$, 298 K 时若有 $2F$ 的电量通过电池, 则

(1) 写出该电池的电极反应及电池反应。

(2) 计算该电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(3) 计算电池可逆放电时与环境交换的热 Q_r 。



附图 2.1