

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (A 卷)

试题编号: 738

说明: 所有答题一律写在答题纸上

第 1 页 共 4 页

一、填空: (每空 2 分, 共 50 分)

1、已知 $dG = -SdT + Vdp$, 则 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = (1)$, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = (2)$, $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = (3)$ 。

2、1mol 液态水由 100℃、101.325kPa 向真空蒸发为同温同压的水蒸汽, 已知此过程的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设蒸气为理想气体, 则该过程的 $Q = (4) \text{ kJ}$,

$W = (5) \text{ kJ}$, $\Delta U = (6) \text{ kJ}$, $\Delta S = (7) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta G = (8) \text{ kJ}$; 并应该用 (9) 函数的改变量来判断此过程的方向。

3、对于二元液系, 若恒温下液相中增加 A 的量使得气相的总压增加, 那么必定有气相组成 y_A (10) 液相组成 x_A 。

6、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: $E = (0.0694 + 1.88 \times 10^{-3}T - 2.9 \times 10^{-6}T^2) \text{ V}$

298K 时若有 2F 的电量通过电池, 则该电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = (11)$; $\Delta_r S_m^\ominus = (12)$; 电池可逆放电时与环境交换的热 $Q_r = (13)$ 。

8、有 1mol 单原子理想气体, 从始态 273K、200kPa 沿 $\frac{p}{V} = K$ (常数) 的可逆途径至终态 400kPa, 则该过程的 $Q = (14)$, 气体沿此途径的摩尔热容 C_m (假设 C_m 与温度无关) = (15)。

9、某气体的状态方程为

$$pV_m = RT + bp \quad (b = 4 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

当 1mol 该气体从 300K、100kPa 变化到 300K、500kPa, 该过程的 $\Delta G = (16) \text{ J}$ 。

10、 N_2O_5 在 298K 时分解反应的半衰期为 5.0h, 且与 N_2O_5 的初始压力无关。那么此反应在 298K 条件下完成 90%所需的时间为 (17)。

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称: 物理化学 (A 卷)

试题编号: 738

说明: 所有答题一律写在答题纸上

第 2 页 共 4 页

11、某反应在 1023 K 时的 K^\ominus 为 105.9, 在 1667 K 时的 K^\ominus 为 1.884, 则该反应在 1023 K 至 1667 K 之间的反应的标准摩尔焓变的平均值为 (18), 在 1360 K 时的 K^\ominus 为 (19)。

12、在 25°C 时, A, B 和 C 三种物质(不能互相发生反应)所形成的溶液与固相 A 和由 B 与 C 组成的气相同时呈平衡, 此系统的自由度数为 (20), 能平衡共存的最大相数为 (21)。

13、在三相点附近的温度范围内, TaBr_5 固体和液体的蒸汽压方程分别为

$$\lg(p/\text{Pa}) = 14.691 - \frac{5650}{T} \quad \text{和} \quad \lg(p/\text{Pa}) = 10.291 - \frac{3265}{T}$$

则 TaBr_5 在三相点附近的熔化热为 (22)。

14、25°C 时电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HI}(a) | \text{AuI}(s) - \text{Au}$ 的电池电动势 $E = 0.543\text{V}$, 已知 $\phi^\ominus(\text{AuI}) = 0.497\text{V}$, 则 HI 的活度 $a_{\text{HI}} = (23)$, HI 的离子平均活度 $a_{\pm} = (24)$ 。

15、一定量的理想气体, 从同一初态压力 p_1 可逆膨胀到压力为 p_2 , 则等温膨胀的终态体积 $V(\text{等温})$ 与绝热膨胀的终态体积 $V(\text{绝热})$ 的关系是 (25)。(选填 $>$, $=$, $<$)

二、(15 分) 已知范德华状态方程为 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

(1) 试证明对遵守范德华方程的 1mol 实际气体来说, 其恒温可逆膨胀功可用下式求算:

$$W = RT \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} + a \left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}} \right)$$

(2) 证明范德华气体的 Joule 系数 $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{a}{V_m^2 C_{V,m}}$ 。

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

试题名称：物理化学（A 卷）

试题编号：738

说明：所有答题一律写在答题纸上

第 3 页 共 4 页

三、（15 分）组分 A 和 B 可形成不相合熔点的化合物 AB_2 ，A、B 和 AB_2 彼此在固态完全不互溶，在 P 压力下纯 A 比纯 B 的熔点低，而 AB_2 的不相合熔点介于纯 A 和纯 B 的熔点之间。

- （1）定性画出 p 压力下 A、B 二组分体系的温度—组成图；
- （2）定性画出 $x_B = 0.8$ 时体系从液态逐渐冷却过程中的步冷曲线。

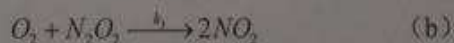
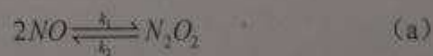
四、（20 分）求反应 $2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\theta = f(T)$ 、 $\ln K^\theta = f(T)$ 关系以及 1000 K 时的 K^θ 和 $\Delta_r G_m^\theta$ 。已知 298 K 时 $\Delta_r H_m^\theta = -566.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_r G_m^\theta = -514.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及

$$C_{p,m}(CO, g) / J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.61 + 5 \times 10^{-3} T / K,$$

$$C_{p,m}(O_2, g) / J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.28 + 2.5 \times 10^{-3} T / K,$$

$$C_{p,m}(CO_2, g) / J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 21.61 + 6.3 \times 10^{-3} T / K。$$

五、（15 分）NO 氧化的反应机理为



按下述两种情况，推求用生成 NO_2 表示的反应速率方程式 dc_{NO_2}/dt 。

- （1）设中间物 N_2O_2 非常活泼；
- （2）式（a）中正逆反应的活化能都很小，而（b）式活化能大。

西北工业大学
2007 年硕士研究生入学考试试题

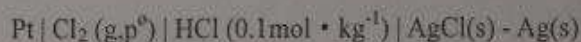
试题名称：物理化学（A 卷）

试题编号：738

说明：所有答题一律写在答题纸上

第 4 页 共 4 页

六、（20 分）对下面电池



已知 $\text{AgCl} (\text{s})$ 在 25°C 的标准生成焓是 $-126.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{Ag} (\text{s})$ 、 $\text{AgCl} (\text{s})$ 和 $\text{Cl}_2 (\text{g})$ 在 25°C 的标准熵分别为 42.66 、 96.01 、 $222.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算 25°C 时：

- (1) 写出电极反应、电池反应；
- (2) 电池的电动势 E^\ominus ；
- (3) 电池可逆操作时，分解 $1 \text{ mol AgCl} (\text{s})$ 的热效应；
- (4) 电池电动势的温度系数；
- (5) $\text{AgCl} (\text{s})$ 的分解压。

七（15 分）、 19°C 时，丁酸水溶液的表面张力与浓度的关系可以准确地用下式表示

$$\sigma = \sigma^* - A \ln(1 + Bc)$$

式中 σ^* 是纯水的表面张力， c 是丁酸浓度， A 、 B 为常数。

- (1) 导出此溶液表面吸附量 Γ 与浓度 c 的关系；
- (2) 已知 $A = 0.013 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $B = 19.62 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求丁酸浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的吸附量 Γ ；
- (3) 求丁酸在溶液表面的饱和吸附量 Γ_∞ ；
- (4) 假定饱和吸附时表面全部被丁酸分子占据，计算每个丁酸分子的横截面积为多少？