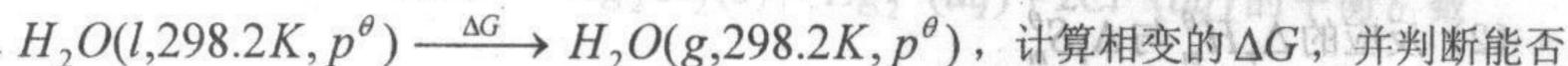


电子科技大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目：物理化学 (421)

1. (10 分) 在 298.2K 和 p^θ 下进行相变:



自动进行。已知 $H_2O(l)$ 在 298.2K 时饱和蒸气压为 2168Pa。

2. (15 分) 已知水在 100°C 下的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = 40.64 \text{ k} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 4mol 水在 100

°C、 P^θ 下变为水蒸气过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 。水的体积与水蒸气的体积相比可以忽略不计。

3. (15 分) 证明 (1) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}$ (2) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{P}{C_V}$

4. (15 分) 某水溶液含非挥发性溶质, 在 271.7K 时凝固, 求:

- (1) 该溶液的正常沸点
- (2) 在 298.15K 时的蒸气压 (该温度时纯水的蒸气压为 3.178kPa)
- (3) 298.15K 时的渗透压 (设定溶液是理想的)。

已知 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 、 $K_b = 0.51 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

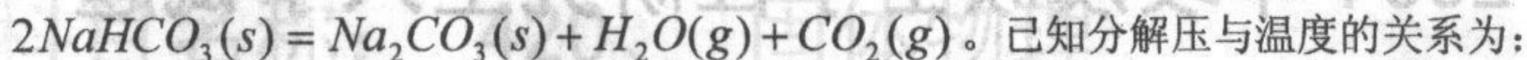
5. (10 分) 某容器, 其中有 $N_2(g)$ 和 $Ar(g)$ 的混合气体, 温度为 298K, 压力为 404kPa,

经绝热可逆膨胀到 273K, 303kPa, 试确定该种混合气体的组成 (用摩尔分数表示)。

已知: 混合气体可视为理想气体混合物。 $N_2(g)$ 的 $C_{V,m} = 2.5R$, $Ar(g)$ 的

$C_{V,m} = 1.5R$ 。容器的热容可忽略不计。

6. (15分) 反应如下:



$$\lg(P/kPa) = -\frac{3345}{T/K} + 10.95$$

求 (1) $K_p^\theta = f(T)$ 的关系式。

(2) 反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 与 $\Delta_r S_m^\theta$ 。

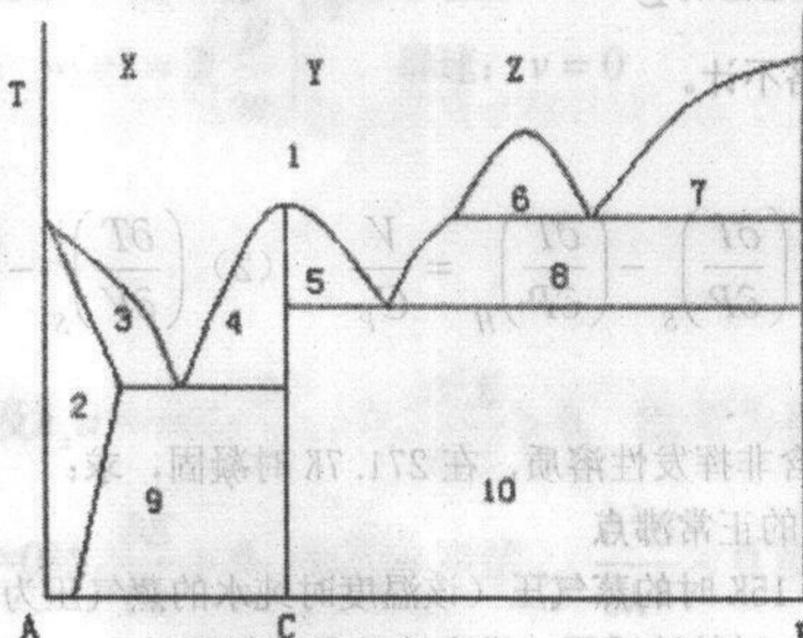
(3) 100kPa 下, $NaHCO_3(s)$ 的分解温度。

7. (15分) 如图所示:

(1) 指出二组分凝聚态相图中各部分中的相

(2) 指出各水平线的意义

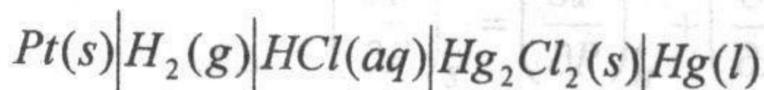
(3) 分别从 X、Y、Z 点开始冷却, 最先析出什么固体



8. (10分) 用金属铂作电极在希托夫管中电解 HCl 溶液, 阴极区一定量的溶液中通电前后含 Cl^- 的质量分别为 $1.77 \times 10^{-4} kg$ 和 $1.63 \times 10^{-4} kg$, 在串联的银库仑计中有

$2.508 \times 10^{-4} kg$ 银析出, 试求 H^+ 和 Cl^- 的迁移数。(已知氯与银的原子量分别为 35.5 和 108)

9. (15分) 电池如下:



(1) 写出电极及电池反应

(2) 已知 298K 时 $E^\theta = 0.2680V$, $\Delta_f G_m^\theta [Cl^-(aq)] = -131.26 kJ \cdot mol^{-1}$,

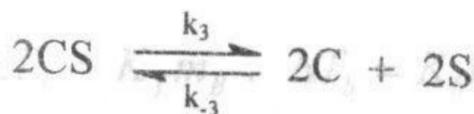
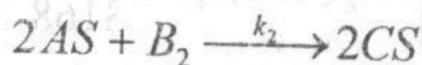
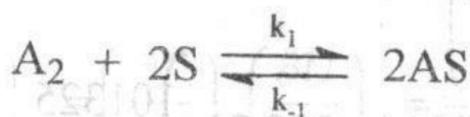
计算 $Hg_2Cl_2(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\theta$

(3) 计算 298K 时反应 $Hg_2Cl_2(s) = Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$ 的平衡常数

K_a^θ , 已知 298K 时 $\Delta_f G_m^\theta [Hg_2^{2+}(aq)] = -152.0 kJ \cdot mol^{-1}$

10. (10分) 对于反应 $A \rightarrow P$, 当反应物反应掉 3/4 所需时间是它反应掉 1/2 所需时间的三倍。该反应是几级反应? 请计算说明。

11. (10分) 一气体吸附反应的反应机理为:



其中 C 的吸附量可忽略不计。

试证明: $r = \frac{k_2 a P_{A_2} P_{B_2}}{1 + a^2 P_{A_2}^2}$, 其中 $\alpha = \frac{k_1}{k_{-1}}$

12. (10分) 在 298K 时, 水中某溶质在汞-水界面上的表面吸附量服从公式:

$$\Gamma = 8.30 \times 10^{-6} \frac{Bc}{1+Bc} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

已知经验数 $B = 5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 汞水界面张力为 $\gamma_0 = 0.416 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 写出该溶液的浓度与界面张力的关系式, 当溶液浓度

$c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 汞与该溶液的界面张力为多少。