

电子科技大学

2005 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目：物理化学(421)

1. (15 分) 已知 $C_2H_5OH(l)$ 、 $CO_2(g)$ 、 $H_2O(l)$ 在 298K 每摩尔的生成焓分别为 $-276.1 kJ \cdot mol^{-1}$ 、 $-393.3 kJ \cdot mol^{-1}$ 、 $-285.8 kJ \cdot mol^{-1}$ ； $CO(g)$ 和 $CH_4(g)$ 在 298K 时的燃烧焓分别为 $-284.5 kJ \cdot mol^{-1}$ 、 $-887 kJ \cdot mol^{-1}$ 。试计算反应 $3CH_4(g) + CO_2(g) = 2C_2H_5OH(l)$ 在 298K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus$ 。

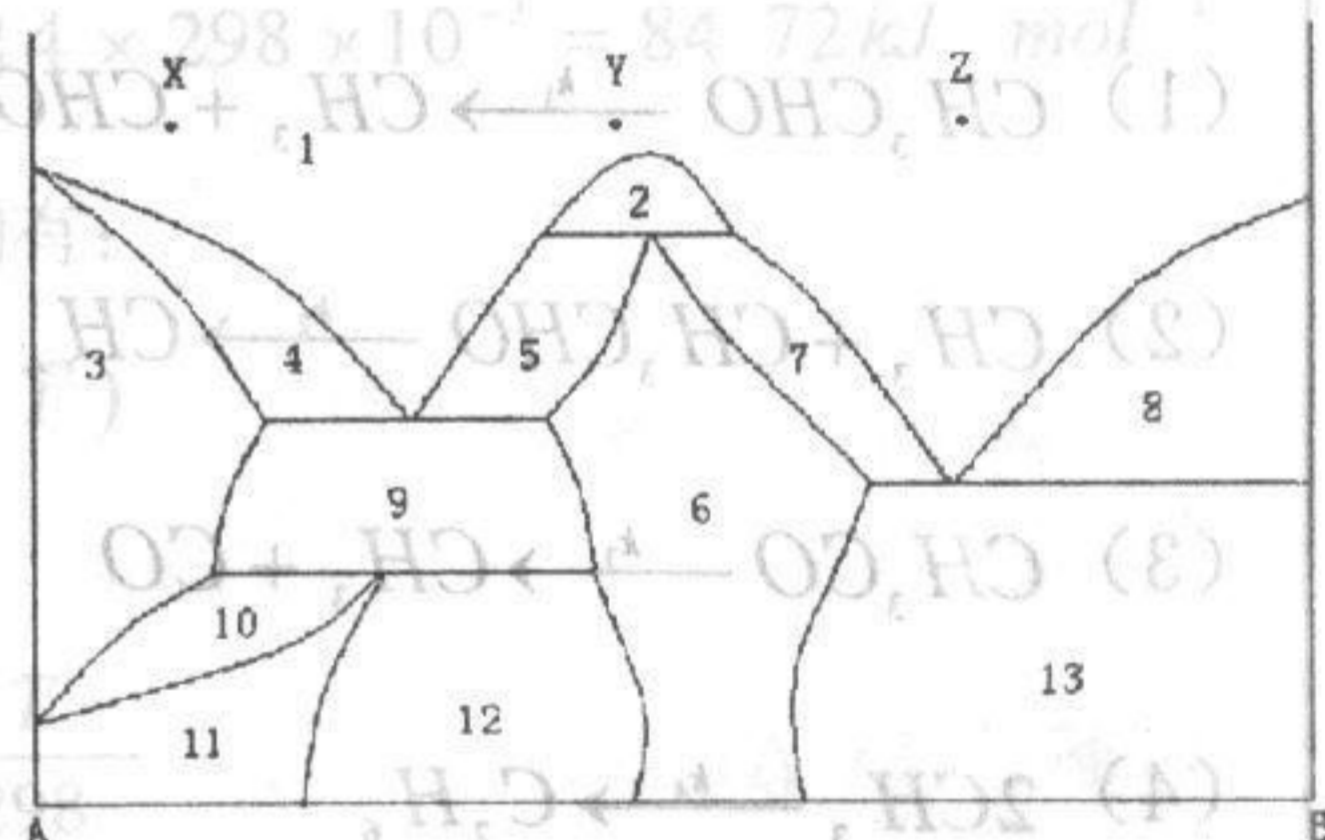
2. (10 分) 有一绝热腔，中间有一隔板且为导热壁，右边为 $1 mol$ 、 $283K$ 的 O_2 ，左边为 $2 mol$ 、 $298K$ 的 N_2 ，且左边的容积是右边的 2 倍。已知两气体的 $C_{V,m} = 28.03 J \cdot mol^{-1}$ 。

试计算 (1) 不抽去隔板达平衡后的 ΔS ；(2) 抽去隔板达平衡后的 ΔS 。

3. (15 分) 证明：(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C} = p \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{F,T,n_C}$ (2) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = H_{B,m} - TV_{B,m} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$

4. (10 分) 在 298.2K 时要从下列混合物中分离出 $1 mol$ 的纯 A 物质，试计算所需要作的最少功：(1) 大量的 A 和 B 的等物质的量的混合物；(2) 含 A 和 B 物质各为 $2 mol$ 的混合物。

5. (15 分) 如图所示，A 与 B 物质组成部分互溶的固溶体体系相图。(1) 各相区的相态；(2) 图中各水平线的意义；(3) 分别从 X、Y、Z 点冷却最先析出的固体是什么。



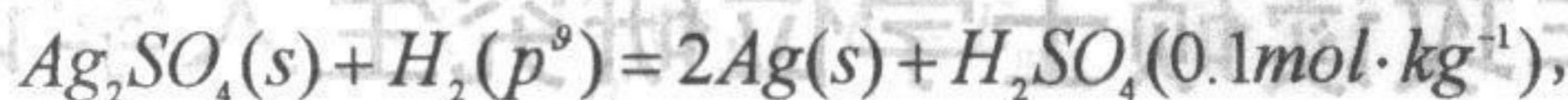
6. (15 分) 反应 $2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$ ，设总压力 p ，反应离解度为 α 。证明

$\frac{p/p^\ominus}{K_p^\ominus}$ 甚大时， α 与 $\sqrt[3]{p}$ 成反比。

7. (10 分) 298K 时将电导率为 $0.141 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 的 KCl 溶液装入电导池，测得电阻为 525Ω ，在该电导池中装入 $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液，测出电阻为 2030Ω ，计算此 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的电离度及电离常数？

(已知 $\Lambda_m^\infty(NH_3 \cdot H_2O) = 2.714 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

8. (15分) 298K 和 p^\ominus 压力下, 有化学反应:



已知 $\varphi_{Ag_2SO_4, Ag, SO_4^{2-}}^\ominus = 0.627V$, $\varphi_{Ag^+, Ag}^\ominus = 0.799V$ 。(1) 试为该化学反应设计一可逆电池,

并写出其电极反应和电池反应。(2) 计算该电池的电动势 E , 设活度系数均为 1。(3) 计算 Ag_2SO_4 的离子活度积。

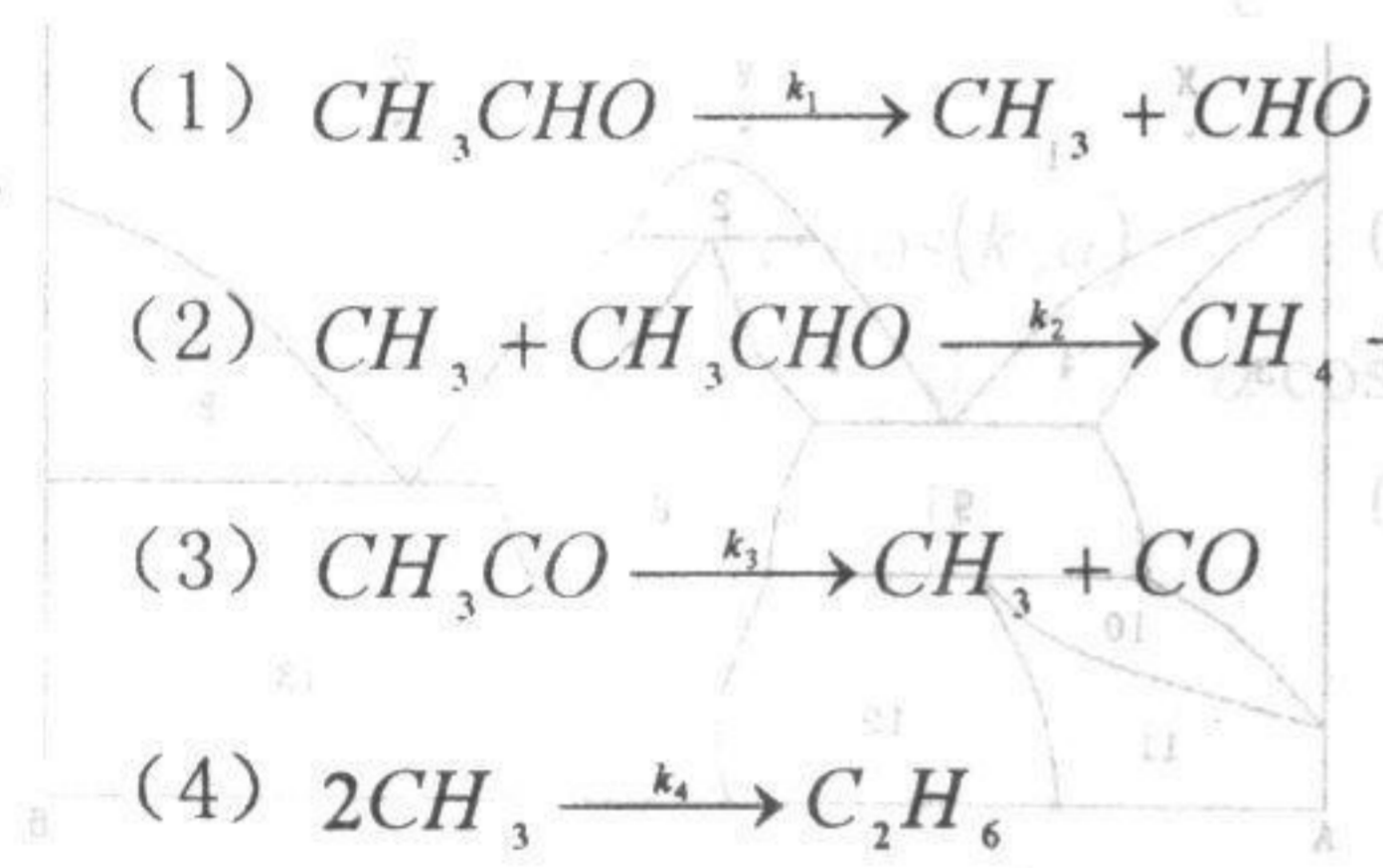
9. (10分) 用 Pt 作电极电解 $SnCl_2$ 水溶液, 在阴极上因 H_2 有超电势故先析出 $Sn(s)$, 在阳极上析出 O_2 。已知 $a_{Sn^{2+}} = 0.10$, $a_{H^+} = 0.01$, 氧在阳极析出的超电势为 $0.5V$, 已

知 $\varphi_{Sn^{2+}, Sn}^\ominus = -0.140V$, $\varphi_{O_2, H_2O, H^+}^\ominus = 1.23V$ 。(1) 写出电极反应, 计算实际分解电压;(2)

若氢在阴极上析出时的超电势为 $0.5V$, 试问要使 $a_{Sn^{2+}}$ 降至何值时, 才开始析出氢气?

10. (15分) 在一恒容均相反应体系中, 某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比。在 $29.20kPa$ 的起始压力和温度 $967K$ 下, 测得分解反应的半衰期为 $1520s$, 在 $48.00kPa$ 的起始压力和温度 $1030K$ 下, 测得分解反应的半衰期为 $212s$ 。(1) 计算两种温度的 k 值;(2) 求反应的实验活化能;(3) 求 $967K$ 时阿仑尼乌斯公式中的指数前因子。

11. (10分) 乙醛的离解反应 $CH_3CHO = CH_4 + CO$ 是由下面几个步骤构成的:



试用稳态近似法导出: $\frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$

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 $\Gamma = 8.30 \times 10^{-6} \frac{Bc}{1+Bc} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。已知经验常数 $B = 5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 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, 汞与溶液的界面张力为多少。