

专业: 材料物理与化学

考试科目: 物理化学

一、证明: $\mu_{J-T} = -\frac{V}{C_p} (kC_v \mu_J - kp + 1)$, μ_J 为焦耳系数, $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$; k 为压缩系数;

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (12 \text{分})$$

二、始态温度为 273.15K、压力为 10^6Pa 、体积为 10dm^3 的氦气经下列各种途径膨胀至终态压力为 10^5Pa , 请分别求算各途径的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH (假设氦气为理想气体): (1) 自由膨胀; (2) 等温抗恒外压力 10^5Pa 膨胀; (3) 等温可逆膨胀; (4) 绝热可逆膨胀; (5) 绝热抗恒外压力 10^5Pa 膨胀。 (15分)

三、在 300K 时, 1mol 理想气体压力由 10^5Pa 增加至 10^6Pa , 求 ΔG 、 ΔA (亥姆霍兹自由能的变化) ΔS 。若系统为 1mol H_2O , 在同样的变化中, 求 ΔG 、 ΔA 、 ΔS 。比较两个系统的结果说明了什么问题? 已知 $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 时, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (\text{H}_2\text{O}) = 6.57 \times 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 (12分)

四、已知 298K 时的下列数据:

	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	$\text{BaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1219	-558	-393
$S_m^\theta (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	112.1	70.3	213.6

试求算: (1) 298K 时 BaCO_3 分解反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 及 $\Delta_r S_m^\theta$

(2) 298K 时 BaCO_3 的分解压力;

(3) 假设分解反应的 $\Delta C_p = 0$, 求 BaCO_3 的分解温度;

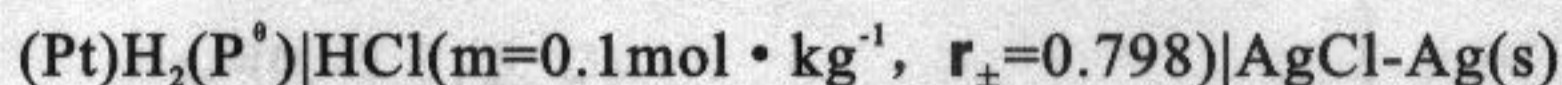
(4) 若已知分解反应的 $\Delta C_p = 4.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 1000K 时 BaCO_3 的分解压力。 (15分)

五、A 和 B 能形成两种化合物 A_2B 和 AB_2 , A 的熔点比 B 的低, A_2B 的相合熔点介于 A 和 B 之间, AB_2 的不相合熔点介于 A 和 A_2B 的熔点之间, 请画出 T-x 示意图, 并注明各区相态。 (15分)

六、在 18°C 时, 测得 CaF_2 饱和水溶液及配制该溶液的纯水的电导率分别为 3.86×10^{-3} 和 $1.5 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。已知在 18°C 时, 无限稀释溶液中下列物质的摩尔电导率为 $\Lambda_m^\infty (\text{CaCl}_2) = 0.02334 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda_m^\infty (\text{NaCl}) = 0.01089 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda_m^\infty (\text{NaF}) = 0.00902$

$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 18°C 时 CaF_2 的溶度积。(15分)

七、在 25°C 时, 电池:



的电动势 $E=0.3522\text{V}$ 。试求: (1) 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{HCl}(0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的 K^\ominus ; (2) 金属银在 $r_{\pm}=0.809$ 的 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{HCl}$ 中所能产生的 H_2 的平衡分压力。(15分)

八、实验发现, 在等温条件下 NO 分解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与 NO 的初始压力 P_i 成反比。不同温度时测得如下数据:

$t/^\circ\text{C}$	694	757	812
P_i/KPa	39.20	48.00	46.00
$t_{1/2}/\text{S}$	1520	212	53

试求: (1) 反应在 694°C 时的速率常数; (2) $t=t_{1/2}$ 时反应混合物中 N_2 的物质的量分数; (3) 活化能。(15分)

九、有人归纳得到油酸钠水溶液的表面张力 σ 与其浓度 c 成线性关系:

$$\sigma = \sigma^* - bc$$

其中 σ^* 为纯水的表面张力, b 为常数。已知 25°C 时, $\sigma^*=0.072\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 测得油酸钠在溶液表面的吸附量 $\Gamma=4.33 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$, 求此溶液的表面张力。(9分)

十、一气体从某一状态出发, 经绝热可逆压缩等温可逆压缩到一固定的体积, 哪一种压缩过程所需的功大? 为什么? 如果是膨胀, 情况又将如何?(12分)

十一、以等体积的 $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KI}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$ 溶液混合制备 AgI 溶胶, 试写出该溶胶的胶团结构示意图, 并比较电解质 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 对该溶胶聚沉能力的强弱。(15分)