武汉科技大学
2006 年硕士研究生入学考试试题----参考解答

考试科目及代码：物 理 化 学 407　　　　总页数:4.第 1 页

一、填空题（每空 2 分；共 44 分)

1. **(1)** < 0 ；　**(2)** < 0 ；　**(3)** < 0 ；　**(4)** > 0 ；　**(5)** > 0 。
2. **(6)** 2.68 kPa • K^{-1}
3. **(7)** **0.7184**　**(8)** 68.476. kPa
4. **(9)** 0.181 ；　(10) 0.631。
5. **(11)** 27
6. **(12)** 1 ；　**(13)** 1 .
7. **(14)** $a_{\pm}^{4}$ 。
8. **(15)** $I = 10$ b 。
9. **(16)** 0.62V ；**(17)** Pt | Sn^{4+}, Sn^{2+} ⁞⁞ Fe^{3+}, Fe^{2+} | **Pt**
10. **(18)** $k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_Dc_B$ 。
11. **(19)** $E_2 + 1/2(E_1 - E_4)$
12. **(20)** $c_1 < c_2$
13. **(21)** 小
14. **(22)** 不移动

二、是非题。正确的打"√"，错误的打"×"。(每小题 2 分；共 10 分)

1、×；2、×；3、√；4、× ；5、√ 。

三、证明题 (7 分)

证明：因$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$

将热力学状态方程$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$代入上式得

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\right\}_V=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

对于理想气体，$p=\frac{nRT}{V}$，有$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V}$

则 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V\right]_V=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nR}{V}\right)\right]_V=0$

即 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0$ 表明理想气体 C_V 与 V 无关。

四、计算题。(10 分)

解；$W=-p(V'_2-V_1)=-\Delta n(\text{气})RT=-\Delta n(H_2)RT$

$=-1\times8.314\times291.15\text{J}=-2.42\text{ kJ}$

$\Delta H=Q_p=-151.5\text{ kJ}$

$\Delta U=Q+W=-151.5\text{ kJ}-2.421\text{ kJ}=-153.9\text{ kJ}$

五、计算题 (15 分)

解：（1）求在 298.15 K，100 kPa 下，C(石墨)$\longrightarrow$C(金刚石)的$\Delta_r G_m^\ominus$：

$\Delta_r H_m^\ominus=[-393.509-(-395.404)]$ kJ • mol^{-1} = 1.895 kJ • mol^{-1}

$\Delta_r S_m^\ominus=[2.377-5.740)]$ J • mol^{-1} • K^{-1} = -3.363 J • mol^{-1} • K^{-1}

得 $\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus$ = [1895－298.15×(－3.363)]J • mol^{-1}= 2.898 kJ • mol^{-1}

因 $\Delta_r G_m^\ominus>0$，可见在 298.15 K 及 100 kPa 下，石墨比金刚石稳定。

（2）求最小的压力：因 $\mathrm{d}T=0$，$\mathrm{d}\Delta G=\Delta V\mathrm{d}p$，

所以 $\int_{\Delta G_1^\ominus}^{\Delta G_2}\mathrm{d}\Delta G=\int_{p_1}^{p_2}\Delta V\mathrm{d}p$

已知 $p_1=100$ kPa 时，$\Delta G_1^\ominus=2.898\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

p_2 时　$\Delta G_2<0$　　则金刚石稳定，所以

$$\Delta G_\mathrm{m}(p_2)-\Delta G_\mathrm{m}^\ominus(p_1)=\int_{p_1}^{p_2}\Delta V\mathrm{d}p=\Delta V(p_2-p_1)$$

$$=\left[V_\mathrm{m}(\text{金刚石})-V_\mathrm{m}(\text{石墨})\right](p_2-p_1)$$

$$=M\left[\frac{1}{\rho}(\text{金刚石})-\frac{1}{\rho}(\text{石墨})\right](p_2-p_1)$$

$$p_2>\frac{\Delta G_\mathrm{m}^\ominus(p_1)}{M\left[1/\rho(\text{石墨})-1/\rho(\text{金刚石})\right]}+p_1=1.53\times10^9\ \mathrm{Pa}=1.53\ \mathrm{GPa}$$

六、计算题 (13 分)

解：　（1）负极：$Ag(s)+Cl^-\longrightarrow AgCl(s)+e^-$　　　正极：$\frac{1}{2}\ Cl_2(g)+e^-\longrightarrow Cl^-$

电池反应：$Ag(s)+\frac{1}{2}\ Cl_2(g)\text{===}AgCl(s)$

（2）$E_1=E_1^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(AgCl)}{a(Ag)(p(Cl_2)/p^\ominus)^{1/2}}=E_1^\ominus=1.1362$ V

$\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus=\Delta_\mathrm{f}G_\mathrm{m}^\ominus$ (AgCl, s)$=-zFE^\ominus=-96485\times1.1362\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-109.63\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}^\ominus=\Delta_\mathrm{f}S_\mathrm{m}^\ominus$ (AgCl, s)$=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

$=-96485\times5.95\times10^{-4}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=-57.41\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus=\Delta_\mathrm{f}H_\mathrm{m}^\ominus$ (AgCl, s)$=\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus+T\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}^\ominus$

$=(-109630-298\times57.41)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=-126.74\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

（3）$2AgCl(s)\text{===}2Ag(s)+Cl_2(g)$

$K_2^\ominus=(K_1^\ominus)^{-2}$

$K_1^\ominus=\exp[-\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus/RT]=\exp[109630/8.314\times298.15]$

$K_2^\ominus=3.68\times10^{-39}$

七. 计算题(13 分)

解：$p_{A,0} = \dfrac{n}{V}RT = 66.7\ \text{kPa}$　　　　$\text{A} \longrightarrow \text{Y} + \text{Z}$

$$\begin{array}{cccc} t=t & p_A & p_{A,0}-p_A & p_{A,0}-p_A \end{array}$$

$p(\text{总}) = 2p_{A,0} - p_A$；　　$p_A = 2p_{A,0} - p(\text{总}) = 13.4\ \text{kPa}$

一级反应　$kt = \ln\dfrac{p_{A,0}}{p_A}$　　$k = \dfrac{\ln 2}{T_{1/2}}$

则　$k(500\ \text{K}) = 0.0016\ \text{s}^{-1}$　　$k(1000\ \text{K}) = 1.612\ \text{s}^{-1}$

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 57.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

八、(10 分)

解：**(1)** 据 Langmuir 吸附等温式；

以 $\dfrac{p}{V_m}$ 对 p 作图拟合可得直线方程，$\dfrac{p}{V^a} = \dfrac{1}{V_m^a}p + \dfrac{1}{bV_m^a} = Ap + B$

斜率$\text{A} = \dfrac{1}{V_m^a}$；　截距$\text{B} = \dfrac{1}{bV_m^a}$

形成单层吸附的吸附量：　$V_m^a = \dfrac{1}{\text{斜率}} = \dfrac{1}{A}$　　$b = \dfrac{1}{\text{截距}\cdot V_m^a} = \dfrac{1}{B\cdot V_m^a}$

(2) 试样的比表面 a_S 为单位质量的试样具有的表面积；

$$a_S = n_m^a \cdot L \cdot a_m = \frac{pV_m^a}{RT} \cdot L \cdot a_m$$

九、(12 分)