

军械工程学院 2011 年硕士研究生入学考试试卷

考试科目.....物理化学.....

共 3 页第 1 页

(答题一律写在答题纸上, 写在试卷上无效)

一、25℃时, 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 BaCl_2 水溶液的电导率为 $0.2382 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 而该电解质中的钡离子的迁移数 $t(\text{Ba}^{2+})$ 是0.4375, 计算钡离子和氯离子的电迁移率 $U(\text{Ba}^{2+})$ 和 $U(\text{Cl}^-)$ 。(10分)

二、示意画出 CO_2 的相图, 已知临界点是 31°C 和 73atm ; 三相点为 -57°C 和 5.3atm ; 在三相点固体密度大于液体的密度。(注明各区域相态, 并标出以上数据)。(10 分)

三、2mol 单原子理想气体在由 300K 、 $2p^\theta$ 的始态绝热可逆膨胀至 p^θ , 求此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 Q 和 W ? (15 分)

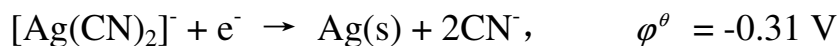
四、将KI 溶液滴加到过量的 AgNO_3 溶液中形成 AgI 溶胶, 试画出该溶胶的胶团结构式及胶团的示意图。(10分)

五、试证明物质的量恒定的单相纯物质, 只有 p , V , T 变化过程:

$$dS = (nC_{V,m} / T)(\partial T / \partial p)_V dp + (nC_{p,m} / T)(\partial T / \partial V)_p dV \quad (12 \text{ 分})$$

六、, 将金属银 Ag 插在碱溶液中, 在通常的空气中银是否会被氧化? (空气中氧气分压为 $0.21 p^\theta$) 试设计合适的电池进行判断。

如果在溶液中加入大量的 CN^- , 情况又怎样? 已知:



(答题一律写在答题纸上, 写在试卷上无效)

$$\varphi^\theta (\text{O}_2, \text{OH}^-) = 0.401 \text{ V} , \quad \varphi^\theta (\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}) = 0.344 \text{ V} \quad (12 \text{ 分})$$

七、根据下列两个电极及其25℃时的标准电极电势:

$$\text{Cu}^{2+}(a=0.1)|\text{Cu}, \quad \varphi^\theta (\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.3402 \text{ V};$$

$$\text{Cl}^-(a=0.001)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}, \quad \varphi^\theta (\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}) = 0.2223 \text{ V}.$$

(1) 计算在25℃时, 两个电极的电极电势;

(2) 如果将上面两个电极组成原电池, 请指出何者为负极? 何者为正极? 并写出该原电池图式和电池反应式。

(3) 请计算其电动势和 $\Delta_r G_m$ 。(15分)

八、乙醇和甲醇组成的溶液可看作理想溶液, 在 20℃时, 纯乙醇的饱和蒸气压为 5.93KPa, 纯甲醇的饱和蒸气压为 11.83KPa。

(1) 计算甲醇和乙醇各 100g 组成的溶液中, 两种物质的摩尔分数;

(2) 求溶液的总蒸气压和两物质的分压。 (12分)

九、五氯化磷分解反应:



在 523.2K, 101.325kPa 下反应达到平衡后, 测得混合物的密度为 $2.695 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。计算:

(答题一律写在答题纸上, 写在试卷上无效)

- (1) 五氯化磷的离解度;
- (2) 该反应的 K_p^θ ;
- (3) 该反应的 ΔG_m^θ 。(15 分)

十、有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$, 已知该反应的速率公式为: $d[C]/dt = k [H^+] [A] [B]$, 当 $[A]_0 = [B]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 在 $\text{pH} = 2$ 的条件下, 298 K 时的反应半衰期为 1 h , 若其它条件均不变, 在 288 K 时 $t_{1/2} = 2 \text{ h}$, 试计算:

- (1) 在 298 K 时反应的速率常数 k 值;
- (2) 在 298 K 时反应的活化吉布斯自由能、活化焓、活化熵(设 $k_B T/h = 10^{13} \text{ s}^{-1}$)。(14分)

十一、根据晶体衍射的布拉格公式, 说明晶体衍射实验为什么要用波长约为 0.1 nm 的 X 射线作入射光? 如果用波长为 300 nm 的紫外光, 会得到什么结果? (10分)

十二、工业上通过乙苯催化脱氢制备苯乙烯, 常采用如下的生产条件: (1) 减压; (2) 反应温度 600°C ; (3) 原料气中加入大量水蒸气, 使水蒸气与乙苯蒸气的物质的量比为 $9:1$ 。试用有关物理化学原理解释为什么采用这样的条件。(已知 600°C 的 $K_p = 0.178$, 脱氢反应为吸热反应) (15分)