

电子科技大学

2003 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) (应届生作第一题, 在职人员选作一题)

①在 300K 的标准状态下: $A_2(g) + B_2(g) \rightarrow 2AB(g)$

此反应的 $\Delta_r H_m^\theta = 50.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\theta = -40.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r C_{p,m} = 0.5R$ 。试求

反应在 400K 时的 $\Delta_r H_m^\theta$ (400K), $\Delta_r S_m^\theta$ (400K), $\Delta_r G_m^\theta$ (400K), 此反应在 400K 的标准状态下能否自动进行?

②在 298.2K 和 p^θ 下进行的相变: $H_2O(l, 298.2K, p^\theta) \rightarrow H_2O(g, 298.2K, p^\theta)$

计算相变的 ΔG , 并判断能否自动进行。已知 $H_2O(l)$ 在 298.2K 时的饱和蒸气压为 3168Pa。

2. (14 分) 证明绝热可逆过程中 p , V , T 之间有下列关系:

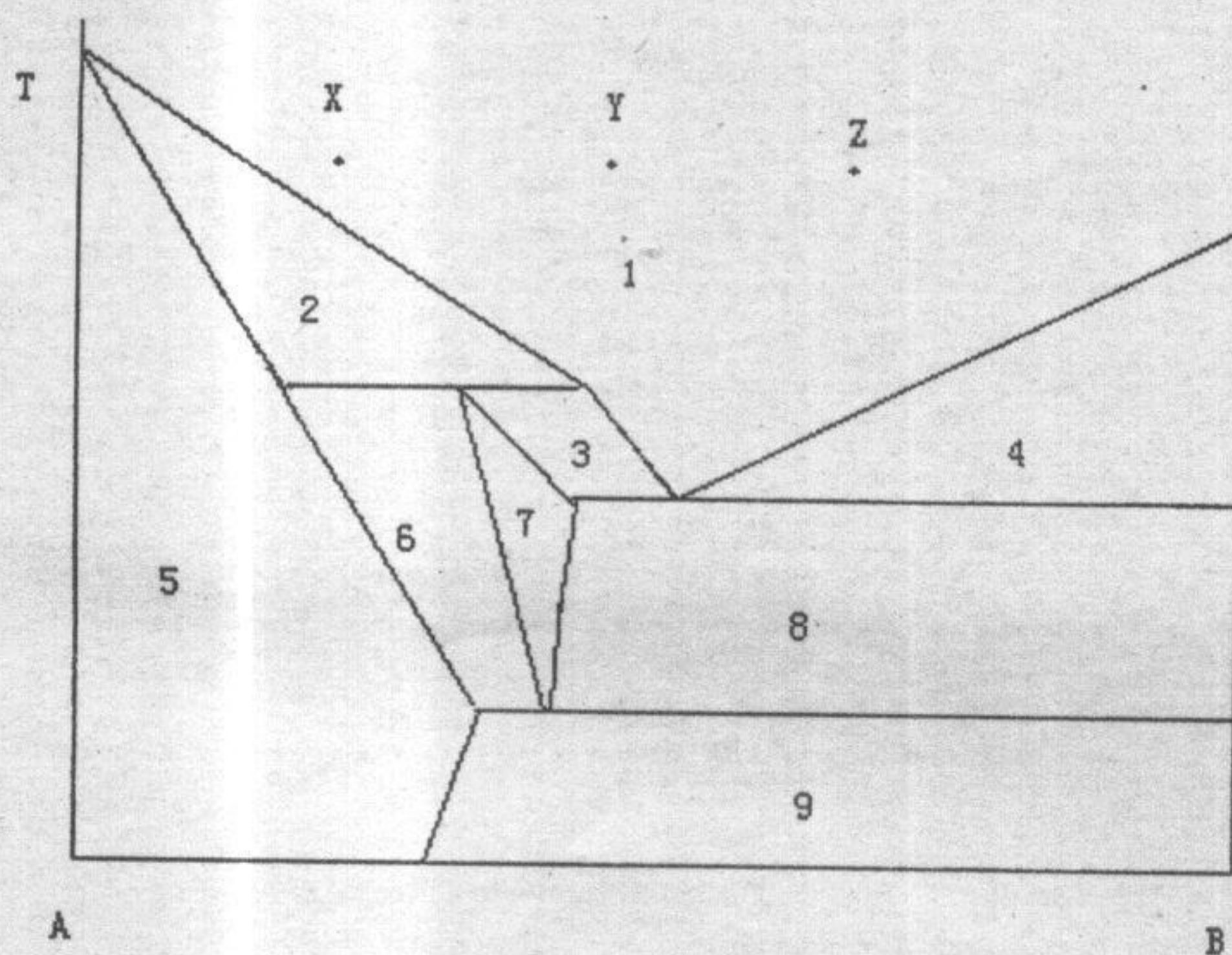
$$(1) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p} \quad (2) \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

3. (15 分) 300.2K 的 1mol 理想气体, 压力从 10 倍于标准压力等温可逆膨胀到标准压力, 求 Q , W , ΔH_m , ΔU_m , ΔG_m , ΔF_m , ΔS_m 。若气体向真空容器膨胀, 直到压力减低到标准压力, 求上述各热力学函数。

4. (10 分) 在 298.15K 时, 要从下列混合物中分出 1mol 的纯 A, 试计算最少必须做功的值:

(1) 大量的 A 和 B 的等物质的量混合物; (2) 含 A 和 B 物质的量各为 2mol 的混合物。

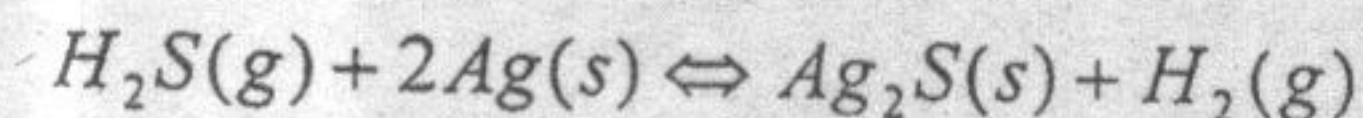
5. (15 分) A、B 物质混合物体系相图如下图所示,



(1) 写出相图中各区域的相组成; (2) 指出各水平线的意义; (3) 分别从 X、Y、Z 冷却最先析出的固体是什么。

6. (12 分) (应届生作第一题, 在职人员选作一题)

①银可能受到 $H_2S(g)$ 的腐蚀而发生下面的反应:



现在 298K 和标准压力下, 将银放在等体积的氢和 H_2S 组成的混合气体中。(1) 试问是否可能发生腐蚀而生成硫化银; (2) 在混合气中, 硫化氢的百分数低于多少才不发生腐蚀? 已知: 298K 时, $Ag_2S(s)$ 和 $H_2S(g)$ 的标准生成吉布斯自由能分别为 -40.26 和 $-33.02 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

②反应 $2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$ 。已知分解压力与温度的

关系为: $\ln p = \frac{-3345}{T} + 10.95$, (其中 p 的单位是 kp_a , T 的单位是 K)

(1) 求 $K_p^\theta = f(T)$ 的关系式; (2) 求反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$; (3) 求 $100 kp_a$ 下 $NaHCO_3(s)$ 的分解温度。

7. (10 分) (应届生作第一题, 在职人员选作一题)

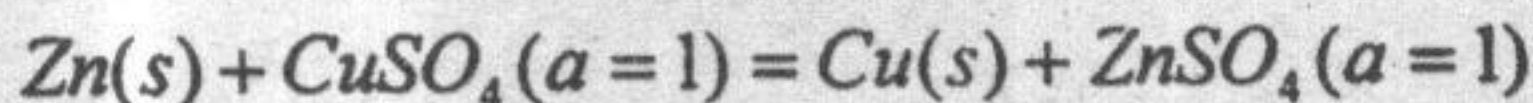
①有一电导池, 其电极的有效面积为 $2 \times 10^{-4} m^2$, 电极之间的有效距离为 $0.10 m$, 在池中充以 1-1 价型的盐 MX 溶液, 其浓度为 $0.03 mol \cdot dm^{-3}$, 用电位差为 $3V$, 强度为 $0.003A$ 的直流电通电。已知 M 离子的迁移数为 0.4 , 试求: (1) MX 的摩尔电导率; (2) M 和 X 单个离子的摩尔电导率。

②分别计算下列溶液的离子平均质量摩尔浓度、离子平均活度以及电解质的活度:

(1) $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 的 $K_3Fe(CN)_6$ ($\gamma_{\pm} = 0.571$);

(2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CdCl_2 ($\gamma_{\pm} = 0.219$)。

8. (12 分) 在 298K 和 313K 分别测定丹尼尔电池的电动势, 得到 $E_1(298\text{K}) = 1.1030\text{V}$, $E_2(313\text{K}) = 1.0961\text{V}$, 设丹尼尔电池的反应为:



并设在上述温度范围内 E 随 T 的变化率保持不变, 求丹尼尔电池在 298K 时反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和可逆热效应 Q_R 。

9. (6 分) 找出表示下面标准电极电势之间的关系: $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe(s)}$ 、 $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe(s)}$ 、 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 。

10. (10 分) 在 298K, p^θ 压力时, 电解含有 $\text{Ag}^+(a=0.05)$ 、 $\text{Fe}^{2+}(a=0.01)$ 、 $\text{Cd}^{2+}(a=0.001)$ 、

$\text{Ni}^{2+}(a=0.1)$ 和 $\text{H}^+(a=0.001)$, 并设其活度不随电解的进行而发生变化), 又已知 $\text{H}_2(\text{g})$

在 Ag、Ni、Fe 和 Cd 上的超电势分别为 0.20、0.24、0.18 和 0.30V。当外加电压从零开始逐渐增加时, 试用计算说明在阴极上析出物质的顺序。(已知:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = 0.7994\text{V}, \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\theta = -0.4402\text{V}, \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\theta = -0.4028\text{V}, \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\theta = -0.230\text{V})$$

11. (15 分) (应届生作第一题, 在职人员选作一题)

①某气相反应 $A + 2B \rightarrow D$ 对 A 是 0.5 级, 对 B 是 1.5 级。300K 时, 若 A 与 B 按 1:2 投料, 反应器总压为 $3p^\theta$, 在 20min 后, A 的分压为 $0.1p^\theta$, 求再过 30min 后各物质的分压?

②在 673K 时, 设反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 可以进行完全, 产物对反应速率无影响, 经

实验证明该反应是二级反应: $-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$ 。k 与温度 T 之间的关系为:

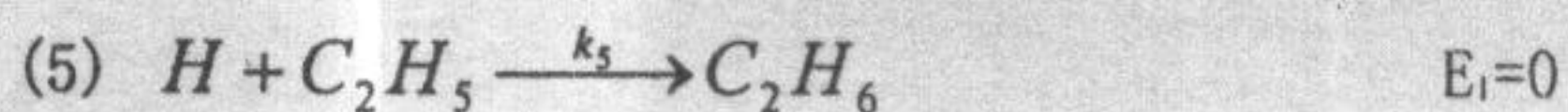
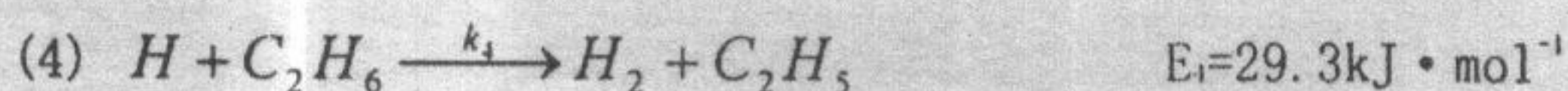
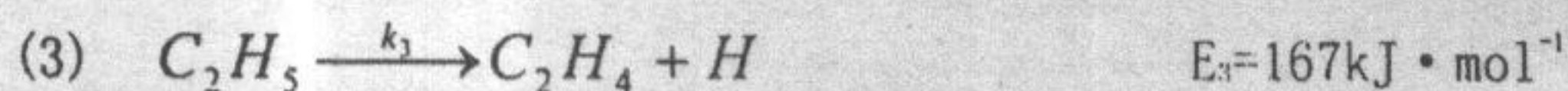
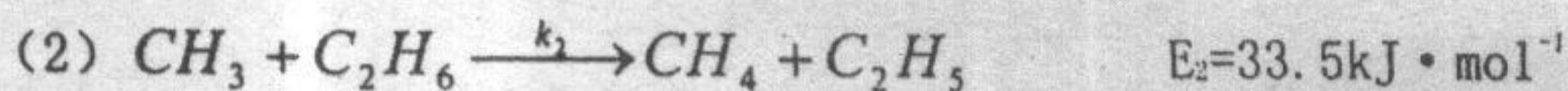
$$\ln k = \frac{-12886.7}{T} + 20.27 \quad (k \text{ 的单位为 } \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$$

(1) 求此反应的指前因子 A 及实验活化能 E_a ;

(2) 若在 673K 时将 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器, 使其压力为 26.66kPa , 然后发生上述反应, 试计算反应器中的压力达到 32.0kPa 时所需的时间。

12. (15 分) 乙烷的热分解反应在 823~923K 间的反应方程式为 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ 。经测试

为一级反应, 反应速率方程式为 $-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k[C_2H_6]$, 可能的反应机理如下:



试验证其是否正确 (提示: 根据活化能的值作合理的近似处理)

13. (6 分) 293K 时, 将一支半径 $r = 4.00 \times 10^{-4}$ 的毛细管插入盛有汞的容器中, 测得管内汞面下降 0.136m。已知汞与毛细管壁的接触角为 140° , 汞的密度为 $13.55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求此温度下汞的表面张力。