

**电子科技大学**  
**2014 年攻读硕士学位研究生入学考试试题**  
**考试科目：834 物理化学**

**注：所有答案必须写在答题纸上，写在试卷或草稿纸上均无效。**

1. (12 分) 1824 年，法国工程师 N.L.S.Carnot (1796~1832) 设计了一个循环，以理想气体为工作物质，从高温  $T_h$  热源吸收的热量，一部分通过理想热机用来对外做功  $W$ ，另一部分的热量放给低温  $T_c$  热源，这种循环称为卡诺循环。请画出该卡诺循环的温-熵图 (T-S 图)，并根据此图计算卡诺热机的工作效率。

2. (20 分) 1mol 单原子分子理想气体，始态为  $500\text{K}$ 、 $5p^\theta$ ，经历以下过程：

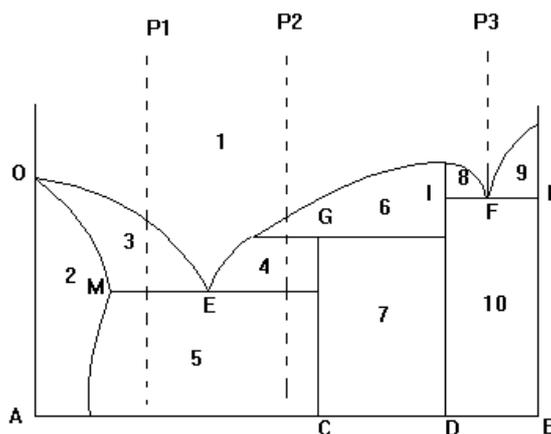
(1) 等温可逆膨胀至  $1p^\theta$ ；

(2) 向真空膨胀至  $1p^\theta$ ；

(3) 在恒外压 ( $1p^\theta$ ) 下，绝热膨胀至  $1p^\theta$ 。求以上各过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta F$  和  $\Delta G$ 。

已知在始态时， $S_m = 123.43 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. (13 分) 有二元凝聚系相图如下，请标明图中 10 个区域相的组成和自由度，并绘出虚线  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$  的步冷曲线？



4. (15 分) 已知反应  $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+$  的标准电极电位：  
 $j_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^q = 1.33\text{V}$ ， $j_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^q = 1.36\text{V}$ ， $F = 96500\text{J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若在  $298\text{K}$  时组成原电池。

(1) 写出该原电池的电池表达式，并计算标准电动势  $E^\theta$ 。

(2) 计算  $\Delta_r G_m^q(298K)$  并判断反应进行的方向。

(3) 计算标准平衡常数  $K^\theta$ 。

(4) 若  $c_{H^+} = 10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，其它离子浓度均为标准浓度，求原电池的电动势  $E$ 。

5. (15 分) 323K 时，醋酸 (A) 和苯(B)的溶液的蒸气压数据为：

$X_A$	0.0000	0.0835	0.2973	0.6604	0.9931	1.000
$P_A/\text{Pa}$	-	1535	3306	5360	7293	7333
$P_B/\text{Pa}$	35197	33277	28158	18012	466.6	-

(1) 以拉乌尔定律为基准，求  $X_A=0.6604$  时组分 A 和 B 的活度和活度系数；

(2) 以亨利定律为基准，求上述浓度时组分 B 的活度和活度系数；

(3) 求出 298K 时上述组分的超额吉布斯自由能和混合吉布斯自由能。

6. (15 分) 钢包 (盛钢水的桶) 底部有一透气砖，透过透气砖可以向钢包内吹入惰性气体氩气，以赶走包内的氧气净化钢水。为了在不吹 Ar 时钢水不从透气砖中漏出来，求透气砖气孔的最大半径为多少？ (已知钢水深 2m，密度  $\rho = 7000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，表面张力  $\gamma = 1300 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，重力常数  $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，钢水与孔壁的接触角  $\theta = 150^\circ$ 。)

7. (15 分) 用活性炭吸附  $\text{CHCl}_3$  时， $0^\circ\text{C}$  时最大吸附量(盖满一层)为  $98.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。已知该温度下  $\text{CHCl}_3$  的分压为  $1.34 \times 10^3 \text{ Pa}$  时的平衡吸附量为  $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，试计算：

(1) 兰缪尔吸附定温式中的常数  $a$ ；

(2)  $0^\circ\text{C}$ ， $\text{CHCl}_3$  分压为  $6.67 \times 10^3 \text{ Pa}$  下的吸附平衡时每 kg 吸附剂吸附气体的体积。

8. (15 分) 试证明：
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}$$

9. (15 分) 791K 时, 在定容下乙醛的分解反应为:  $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{g}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$

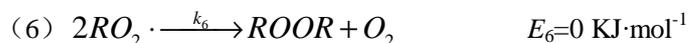
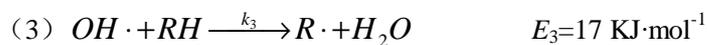
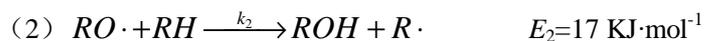
若乙醛的起始压力  $p^0$  为 48.4kPa, 经一定时间  $t$  后, 容器内的总压力为  $p_{\text{总}}$ :

t/s	42	105	242	384	665	1070
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	52.9	58.3	66.3	71.6	78.3	83.6

试计算该反应的反应级数。

10. (15 分) 异丙苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$ ) 氧化为过氧化氢异丙苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-OOH}$ )

的反应式可简化为:  $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROOH}$ , 要使该反应进行, 须在异丙苯中先加入 2.5% 的过氧化氢异丙苯作为引发剂。此反应的机理如下:



试导出该反应的速率公式, 并求出总反应的表观活化能  $E_a$ 。