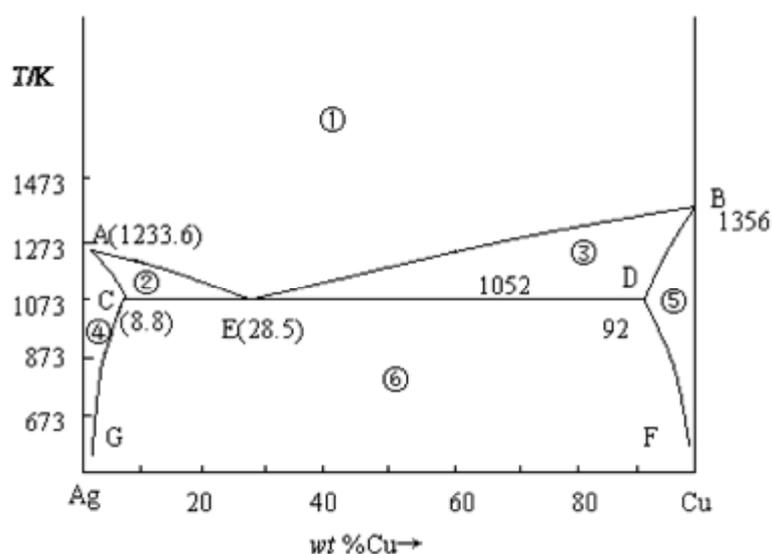


电子科技大学
2015 年攻读硕士学位研究生入学考试试题
考试科目：834 物理化学

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、（15 分）（1）标出下面相图（铜质量百分浓度与温度关系图）中各相区的相态和自由度数；



相区	①	②	③	④	⑤	⑥
相态						
自由度数 F						

（2）将含铜摩尔分数为 0.7 的熔体 500 g 缓慢冷却刚至 1052 K 时，固相和液相各为多少克？其中，各相中含铜多少克？

2、（15 分）电池： $\text{Pt} | \text{H}_2(p=100\text{kPa}) | \text{HCl}(b = 0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ ，已知 298K 时， $E^\ominus_{\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}} = 0.2221\text{V}$ ， $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ；0.1 mol·kg⁻¹ 的 HCl 水溶液中平均离子活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.796$ 。

- （1）写出电极反应和电池反应；
- （2）计算 298K 时电池的电动势 E 及反应的 K^\ominus 、 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ ；
- （3）上述反应在确定浓度的条件下，在恒压无非体积功的反应器中进行和在电池中可

逆地进行时吸放的热量各为多少？

3、(15分) (1) 请证明，对于单纯 pVT 变化， $W_f=0$ 的封闭系统，

$$\frac{\partial S}{\partial T} \bigg|_p - \frac{\partial S}{\partial T} \bigg|_V = \frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_V \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_p$$

(2) 求 300K, 5mol 理想气体 $\frac{\partial S}{\partial T} \bigg|_p - \frac{\partial S}{\partial T} \bigg|_V = ?$

4、(10分) 273.15 K 和 293.15 K 时，水的饱和蒸气压分别为 610.2 Pa 和 2333.1 Pa。在吸附一定量水的糖炭上，在上述温度下吸附平衡时，水的蒸气压分别为 104.0 Pa 和 380.0 Pa。计算：(1) 糖炭吸附 1 mol 水蒸气的吸附热，(2) 糖炭吸附 1 mol 液体水的吸附热（假设吸附热与温度和吸附量无关）。

5、(10分) 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中，用干冰微粒撒于乌云中使气温骤降至 293 K，此时水气的过饱和度 (p/p_s) 达到 4，已知 293 K 时 $\sigma(\text{H}_2\text{O})=72.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\rho(\text{H}_2\text{O})=997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求算：(1) 开始形成雨滴的半径；(2) 每一滴雨中所含的水分子数。

6、(10分) 25g 的 CCl_4 中溶有 0.5455g 某溶质，与此溶液成平衡的 CCl_4 蒸气分压为 11.1888kPa，而在同一温度时纯 CCl_4 的饱和蒸气压为 11.4008kPa。(1) 求此溶质的相对摩尔质量 M_r 。(2) 根据元素分析结果，溶质中含 C 为 94.34%、含 H 为 5.66% (质量百分数)，试确定溶质的化学式。

7、(15分) 已知 25°C 水溶液中甲酸 HCOOH 和乙酸 HAc 的标准离解常数 K^a 分别为 1.82×10^{-4} 和 1.74×10^{-5} 。求下列溶液中氢离子的质量摩尔浓度 $b(\text{H}^+)$ 。

(1) $b=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的甲酸水溶液；

(2) $b=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的乙酸水溶液；

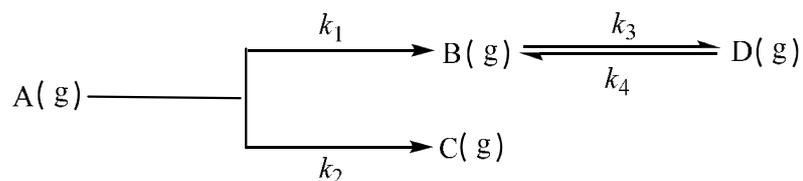
(3) 质量摩尔浓度均为 $b=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的甲酸和乙酸混合溶液，其计算结果说明了什么。

8、(15分) 298.15 K 时，将 2 g 某化合物溶于 1 kg 水中的渗透压与在 298.15 K 将 0.8 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 和 1.2 g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于 1 kg H_2O 中的渗透压相同。(1) 求此化合物的摩尔质量；(2) 此化合物溶液的蒸气压降低多少？(3) 此化合物溶液的冰点是多少？(已知 298.15 K 水的饱和蒸气压为 3.168 kPa，水的冰点降低常数 $K_f=1.86 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}$)。

9、(15分) 已知水的比定压热容 $C_p = 4.184 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。今有 1kg 、 10°C 的水，经下述三种不同过程加热成 100°C 的水。求各过程的 ΔS_{sys} (体系)、 ΔS_{amb} (环境) 及 ΔS_{iso} (隔离)。

- (1) 系统与 100°C 热源接触；
- (2) 系统先与 55°C 热源接触至热平衡，再与 100°C 热源接触；
- (3) 系统先与 40°C 、 70°C 热源接触至热平衡，再与 100°C 热源接触。

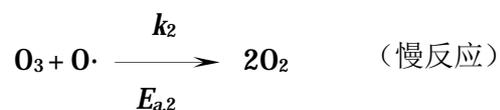
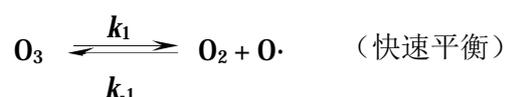
10、(15分) 对于两平行反应：



反应开始时只有 $\text{A}(\text{g})$ ，且 $c_{\text{A},0} = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $k_1 = 3.0\text{s}^{-1}$ ， $k_2 = 2.5\text{s}^{-1}$ ， $k_3 = 4.0\text{s}^{-1}$ ， $k_4 = 5.0\text{s}^{-1}$ 。

- (1) 试写出分别用 c_{A} 、 c_{B} 、 c_{C} 、 c_{D} 表示的速率方程；
- (2) 求反应物 A 的半衰期；
- (3) 当反应物 A 完全反应 (即 $c_{\text{A}} = 0$) 时， c_{B} 、 c_{C} 、 c_{D} 各为多少。

11、(15分) 有氧存在时，臭氧的分解机理如下：



- (1) 分别导出用 O_3 分解速率和 O_2 生成速率所表示的表达式，并指出二者的关系；
- (2) 已知臭氧分解反应的表现活化能为 $119.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， O_3 和 $\text{O}\cdot$ 的摩尔生成焓分别为 $142.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $249.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求上述第二步的活化能。