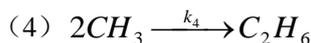
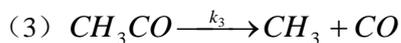
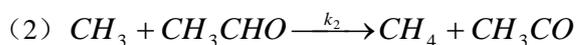
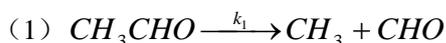

电子科技大学
2016 年攻读硕士学位研究生入学考试试题
考试科目：834 物理化学

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) 乙醛的离解反应 $CH_3CHO = CH_4 + CO$ 是由以下几个步骤构成的：



试推导该链反应中 CH_4 的动力学方程式，并说明其反应级数。

2. (15 分) 试证明稀溶液依数性的凝固点降低公式： $\Delta T_f = K_f m_B$ ，已知：

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m(A)} \cdot M_A。$$

3. (15 分) 有一电池： $Cu(s) | CuAc_2(0.1 mol \cdot kg^{-1}) | AgAc(s) | Ag(s)$ ，已知 298K 时该电池的

电动势 $E(298K) = 0.372V$ ，温度为 308K 时 $E(308K) = 0.374V$ ，设该电动势 E 随温度

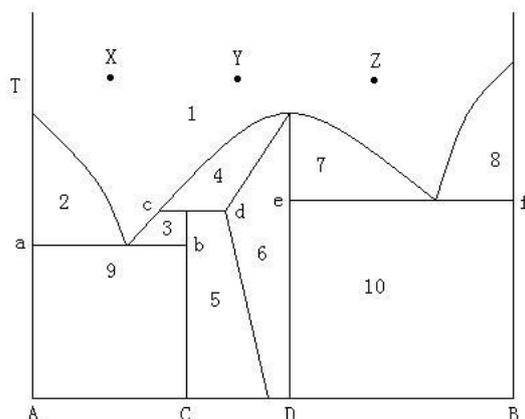
的变化是均匀的。又知 298K 时， $\varphi^\theta(Ag^+ / Ag) = 0.799V$ ， $\varphi^\theta(Cu^{2+} / Cu) = 0.337V$ 。(1)

写出电极反应和电池反应；(2) 当电池可逆输出 2mol 电子的电荷量时，求反应的 $\Delta_r G_m$ 、

$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ ；(3) 求醋酸银的溶度积 K_{sp}^θ 。

4. (10分) 下图为二组分凝聚体系相图，

- (1) 指出图中 10 个区的相名称；
- (2) 说明图中各水平线的意义；
- (3) 从 X、Y、Z 点冷却，分别最先析出的固体是什么。



5. (10分) 试求 298K 时，将 1mol Hg(l) 从 1p° 变到 100p° 时的 ΔH_m 、 ΔG_m 和 ΔS_m 。已知 Hg(l)

的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1.82 \times 10^{-4} K^{-1}$ ，Hg(l) 的密度 $d = 13.534 \times 10^3 kg m^{-3}$ ，Hg 的相对原子

质量为 200.16。并假定 Hg(l) 的体积随压力的变化可忽略不计。

6. (15分) 已知电池 $Pt(s) | H_2(g) | HCl(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ ，(1) 写出电池反应；(2) 已知

298K 时 $E^\theta = 0.2680V$ ， $\Delta_f G_m^\theta [Cl^-(aq)] = -131.26 kJ \cdot mol^{-1}$ ，计算 $Hg_2Cl_2(s)$ 的

$\Delta_f G_m^\theta$ ；(3) 计算 298K 时反应 $Hg_2Cl_2(s) = Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$ 的平衡常数。已知 298K

时 $\Delta_f G_m^\theta [Hg_2^{2+}(aq)] = 152.0 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

7. (15分) 已知 25°C 时：

	$\Delta_f H_m^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\theta / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta_f G_m^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$
CO(g)	-110.52	197.67	-137.17
H ₂ (g)	0	130.68	0
CH ₃ OH(g)	-200.7	239.8	-162.0

试求 (1) 试求反应 $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$ 在 25°C 时的 $\Delta_r H_m^\theta$ ， $\Delta_r S_m^\theta$ ， $\Delta_r G_m^\theta$ 及 K^θ 。

(2) 设反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 不随温度变化，求 300°C 下的 K^θ 。

8. (15分) 在 292 K 时, 丁酸水溶液的表面张力 $\sigma = \sigma_0 - \alpha \ln(1 + \beta \frac{c}{c^\theta})$ 。式中 σ_0 为纯水的表面张力, α 、 β 为常数。

(1) 求丁酸的表面吸附量与浓度的关系式。

(2) 当 $\alpha = 13.1 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\beta = 19.62$, 而浓度 $c = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的吸附量。

(3) 当 $\beta \frac{c}{c^\theta} \gg 1$ 时, 吸附量为多少? 此时丁酸在表面上可认为构成单分子层紧密排列, 则丁酸分子的截面积为多少?

9. (10分) 某溶液中含 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} , 活度均为 1。已知氢在铁上的超电压为 0.4V, 如欲使离子析出次序为 Fe、 H_2 、Zn, 则: (1) 298.15K 时溶液的 pH 值最大不得超过多少? (2) 在此 pH 溶液中, H_2 开始析出时 Fe^{2+} 的活度降为若干?

10. (15分) 303.01 K 时甲酸甲酯在 85% 的碱性水溶液中水解, 其速率常数为 $4.53 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(1) 若酯和碱的初始浓度均为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 试求半衰期。

(2) 若两种浓度, ①一种减半, ②另一种加倍, 试求量少者 (即①) 消耗一半所需的时间为多少。

11. (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 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 分子质量为 $100.16 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和 1.2 g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 分子质量为 $342.30 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) 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 $K_f = 1.86 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}$)。