

试题编号: 439

试题名称: 物理化学

东南大学

二〇〇四年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

请考生注意: 试题解答务请考生做在专用“答题纸”上!

做在其它答题纸上或试卷上的解答将被视为无效答题, 不予评分。

课程编号: 439

课程名称: 物理化学

一. 选择题共题: (40分)

1. 根据定义, 气体的等压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; 等容压力系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$; 等温压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, 则 α 、 β 、 κ 三者之间的关系是

(a) $\alpha \cdot \beta = p \cdot \kappa$, (b) $\alpha = p \cdot \beta \cdot \kappa$, (c) $\alpha \cdot \kappa = \beta/p$ (d) $\alpha \cdot \beta \cdot \kappa = 1$

2. 理想气体与温度为 T K 的大热源相接触作等温膨胀吸热 Q J, 而所作的功是变到相同终态的最大功的 20%, 则此物系的熵变 ΔS 为:

(a) $\Delta S = \frac{5Q}{T}$ (b) $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (c) $\Delta S = \frac{Q}{5T}$ (d) $\Delta S = -\frac{Q}{T}$

3. 反应 $A \xrightarrow{1} B \xrightarrow[3]{2} D$, 已知 $E_2 < E_3$, 为利在产物 D 的生成, 原则上应选择.

(a) 升高温度 (b) 降低温度 (c) 维持温度不变 (d) 及时移走副产物 G

4. 冬季建筑施工中, 为保证施工质量, 常在浇筑混凝土时加入盐类, 其主要作用是: (a) 增加混凝土强度; (b) 防止建筑物被腐蚀; (c) 降低混凝土固化温度; (d) 吸收混凝土中的水分。

为达到上述目的, 现有下列几种盐, 你认为用哪一种效果比较理想?

(a) NaCl, (b) NH₄Cl, (c) CaCl₂, (d) KCl。

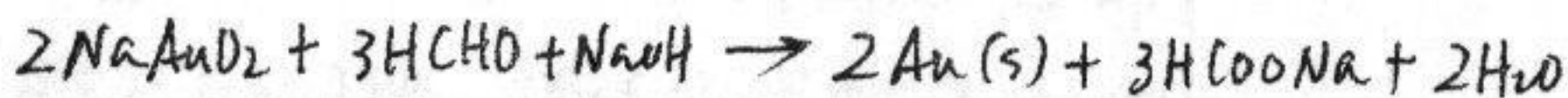
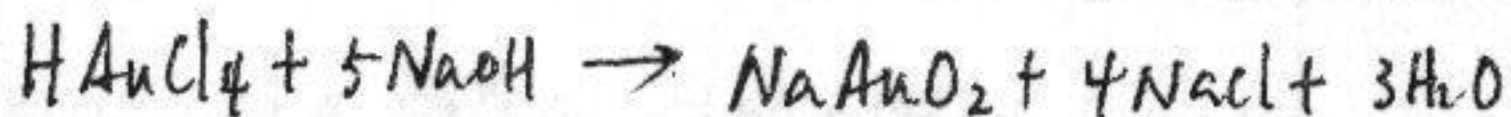
共 4 页 第 1



试题编号: 439

试题名称: 物理化学

5. 在 NaOH 溶液中使用 HCHO 还原 HAuCl_4 可制得金溶胶:



且 NaAuO_2 是上述方法制取金溶胶的稳定剂, 请写出该金溶胶胶团结构表达式: _____

6. 通电子含 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的电解质溶液, 已知

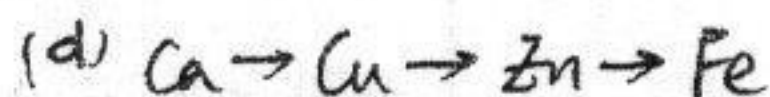
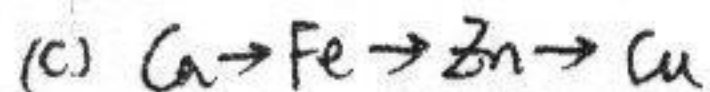
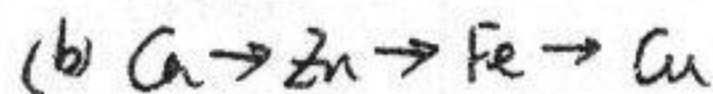
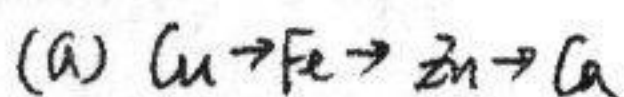
$$E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2.866 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$

若不考虑过电位时, 在惰性电极上金属析出的次序是

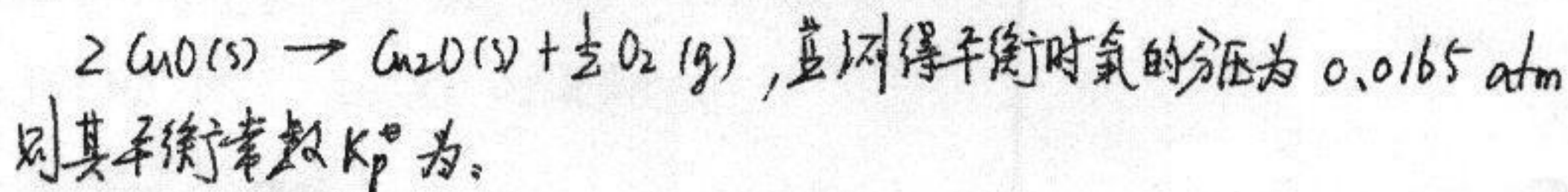


(7) 若某液体能在一固体表面铺展, 则下列几种描述中正确的是:

(a) $S_{45} < 0$ $\theta < 90^\circ$, (b) $S_{45} > 0$ $\theta > 90^\circ$ (c) $S_{45} > 0$ $\theta < 90^\circ$

(S_{45} 为铺展系数, θ 为润湿角)

(8) 900°C 时氧化铜在密闭的抽空器中分解, 其反应为:



则其平衡常数 K_p^\ominus 为:

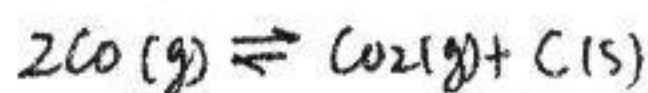
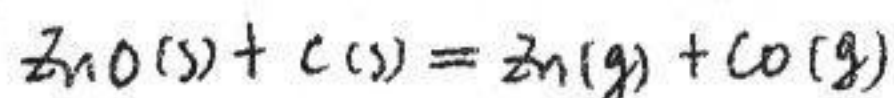
(a) 0.0165

(b) 0.128

(c) 0.00825

(d) 7.81

(9) 将碳与 ZnO(s) 放入一抽空器中, 建立化学平衡, 其反应式为



共 4 页



编号: 439

试题名称: 物理化学

请写出此平衡系统中独立组分数 $C = \underline{\quad}$, 相数 $p = \underline{\quad}$, 自由度 $f = \underline{\quad}$

10. 在 325°C $X(\text{Hg}) = 0.497$ 的纯汞的 Hg 蒸汽压是纯 Hg 的 43.3%, 此汞齐中 Hg 的活度 $a_{\text{Hg}} = \underline{\quad}$, 若在相同温度及压力下自无限多此种汞齐中将 1 mol 汞移入纯汞中, 此过程的 $\Delta G_m = \underline{\quad}$ 。

二. 计算题: (110分)

1. 已知 298K 时:	标准摩尔燃烧焓	标准熵	密度
石墨 (s)	$-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$	$5.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	2.26 g cm^{-3}
金刚石 (s)	$-395.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	$2.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	3.52 g cm^{-3}

(1) 计算 $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$ 的 $\Delta G_m^\circ (298\text{K})$?

(2) 在 298K 时需多大压力才能使上述转变成为可能 ?

(石墨和金刚石的压缩系数可近似取为零) (16分)

2. 某溶液含 $0.01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ CdSO}_4$ 和 $0.01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$, 和 $0.5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 把该溶液放在两个 Pt 电极之间, 在 25°C 、 100kPa 下用低电流密度进行电解。同时均匀搅拌, 假设超电位可以忽略不计, 且活度系数 $\gamma_{\text{Cd}^{2+}} = \gamma_{\text{Zn}^{2+}}$, 已知 25°C $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.40 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76$

问 (1) 何种金属先析出?

(2) 当第一种金属开始析出时第二种金属离子在溶液中的浓度为多少? (16分)

3. 18°C 时溶于 1kg 水中的 MgSO_4 溶液体积与 MgSO_4 的质量摩尔浓度的关系在 $m < 0.1$ 时可表示为:

$$V/\text{cm}^3 = 1001.21 + 34.69 (b_2/\text{mol kg}^{-1} - 0.07)^2$$

共 4 页 第



试题编号: 439 试题名称: 物理化学

计算 $m=0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 硫酸镁和水的偏摩尔体积
(b_2 即为 MgSO_4 的质量摩尔度, m) (16分)

4. Cd-Sn 液态溶液, 当溶液浓度 $X_{\text{Cd}}=0.42$ 及 862°C 时, Cd 的平衡分压 $p_{\text{Cd}}=240 \text{ kPa}$, 已知 Cd 在同一温度下的饱和蒸气压为 33.3 kPa , 又知在同一温度下 $X_{\text{Cd}}=0.0106$ 时 $p_{\text{Cd}}=800 \text{ Pa}$, 设在此浓度时 Cd 的平衡分压与浓度关系服从亨利定律, 试分别计算 (1) 以 862°C 下纯液态 Cd 为标准态,
(2) 以 862°C 下 $X_{\text{Cd}}=1$ 且服从亨利定律的假想状态为标准态.
时, $X_{\text{Cd}}=0.42$ 溶液中 Cd 的活度及活度系数。 (16分)

5. ^{210}Po 衰变为 ^{210}Pb 是一级反应, 经 14 天后此同位素的活性降低 6.85% (同位素浓度由原来的 100% 降低到 93.15%), 求此蜕变过程的速率常数和半衰期, 并计算分解掉 90% 需经多少时间? (14分)

6. 钢包 (盛钢水的桶) 底部有一透气砖, 通过透气砖可以向钢包内吹入惰性气体氩气, 以赶走包内氧气净化钢水, 为了在不吹 Ar 气时钢水不从透气砖中漏出来, 求透气砖之透气孔的最大半径为多少?

(已知钢水深 2 m , 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 $g=9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, 钢水与孔壁接触角 $\theta=150^\circ$) (16分)

7. 1 mol 某气体状态方程为 $(p + \frac{a}{V^2})V = RT$, 其中 a 为常数, 试求 1 mol 该气体从 (p_1, V_1) 经恒温可逆过程变至 (p_2, V_2) 时的 $W, Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 及 ΔG .
(注意恰当地利用麦克斯韦关系式和热力学基本方程式) (16分)

