

# 北 京 科 技 大 学

## 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804      试题名称: 物理化学 A      (共 4 页)

适用专业: 材料科学与工程、材料工程

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

### 一、选择题 (20 分, 每小题仅有一个正确答案)

- 设有理想气体反应  $A(g) + B(g) = C(g)$ , 在温度  $T$ 、体积  $V$  的容器中, 当三个组分的分压分别为  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$  时达到平衡。如果在  $T$ 、 $V$  恒定时, 向该平衡体系中加入  $n_d$  摩尔的惰性组分  $D(g)$ , 则平衡将:
 

(A) 向右移动    (B) 向左移动    (C) 不移动    (D) 不能确定
- 只有一种溶质的过饱和溶液中, 溶液中溶质的化学势比其可能析出相态的纯溶质化学势:
 

(A) 低    (B) 高    (C) 相等    (D) 不能确定
- 如果确定了某封闭系统变化过程的始末态, 则\_\_\_有确定值。
 

(A)  $Q$     (B)  $W$     (C)  $Q+W$     (D)  $\sum \frac{\delta Q}{T}$
- 对封闭的单组分均相系统且  $W' = 0$  时,  $(\frac{\partial G}{\partial p})_T$  的值应是:
 

(A)  $< 0$     (B)  $> 0$     (C)  $= 0$     (D) 前述三种情况无法判断
- 基于热力学第三定律, 某气体的规定熵:
 

(A) 一定大于零    (B) 一定小于零    (C) 一定等于零    (D) 不能确定
- 以下说法中正确的是:
 

(A) 对于服从阿累尼乌斯方程的化学反应, 温度越高, 反应速率越快, 因此升高温度有利于生成更多的产物

(B) 双分子反应一定是基元反应

(C) 一个化学反应的级数越大, 其反应速率也越大

(D) 某一反应在有限时间内可反应完全, 所需时间为  $c_0/k$ , 该反应级数为一级
- 一根很长的毛细管插入水中, 液面上升的高度为  $h$ , 当向水中加入少量  $NaCl$ , 这时毛细管中液面的高度:
 

(A) 等于  $h$     (B) 大于  $h$     (C) 小于  $h$     (D) 无法确定
- 下列溶液摩尔电导率最小的是:
 

(A) 1 M  $KCl$  水溶液    (B) 0.001 M  $HCl$  水溶液    (C) 0.001 M  $KOH$  水溶液    (D) 0.001 M  $KCl$  水溶液

9. 298 K 时, 电池  $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{m})|\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$  的  $E_1^\ominus$  为 0.627 V, 而  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$  的  $E_2^\ominus = 0.799$  V, 则  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  的活度积为:

- (A)  $3.80 \times 10^{-17}$  (B)  $1.20 \times 10^{-3}$  (C)  $2.98 \times 10^{-3}$  (D)  $1.52 \times 10^{-6}$

10. 用相律和 Clapeyron 方程分析常压下水的相图所得出的下述结论中不正确的是:

- (A) 在每条曲线上, 自由度  $f=1$   
 (B) 在每个单相区, 自由度  $f=2$   
 (C) 在水的凝固点曲线上,  $\Delta H_m$  (相变) 和  $\Delta V_m$  (相变) 的正负号相反  
 (D) 在水的沸点曲线上任一点, 压力随温度的变化率都小于零

## 二. 填空题 (25 分)

1. 某气相反应  $\text{A} = \text{Y} + \text{Z}$  是吸热反应, 在 298 K 时其标准平衡常数  $K^\ominus = 1$ , 则 298 K 时反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  \_\_\_\_\_ 0, 此反应在 313 K 时的  $K^\ominus$  \_\_\_\_\_ 298 K 时的  $K^\ominus$ 。(选填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )

2. 在 330.3 K, 丙酮(A)和甲醇(B)的液态混合物在 101325 Pa 下与其气相达到平衡, 平衡组成中液相  $x_A = 0.400$ , 气相  $y_A = 0.519$ 。已知 330.3 K 时丙酮(A)的饱和蒸气压  $p_A^* = 104791$  Pa, 若以纯液态为标准态, 则丙酮(A)的活度为 \_\_\_\_\_, 活度系数为 \_\_\_\_\_。

3. 298 K 时,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  的  $\Delta_c H_m^\ominus = -1410.97$  kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ ;  $\text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus = -393.51$  kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus = -285.85$  kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ , 则  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

4. 理想气体在绝热条件下向真空膨胀,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 0。(选填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )

5. 氧化铝瓷件上需要涂银, 当加热到 1273 K 时, 为弄清液态银能否润湿氧化铝表面, 需计算二者的接触角。已知下列数据: 该温度下固体氧化铝的表面张力  $\sigma_{\text{s-g}} = 1.00$  N  $\cdot$  m $^{-1}$ , 液态银表面张力  $\sigma_{\text{l-g}} = 0.88$  N  $\cdot$  m $^{-1}$ , 液态银与固体氧化铝的界面张力  $\sigma_{\text{s-l}} = 1.77$  N  $\cdot$  m $^{-1}$ , 可算出接触角为 \_\_\_\_\_ 度。

6. A 和 B 发生某反应, 测得反应速率系数  $k$  与温度  $T$  具有关系  $\ln[k / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1})] = -\frac{7284.4}{T/\text{K}} + 29.383$ 。请问该反应的反应级数为 \_\_\_\_\_ 级, 活化能为 \_\_\_\_\_。

7. 298 K 时, 电导池中盛以  $0.01$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$  KCl 溶液, 电阻为  $100.0$   $\Omega$ , 盛以  $0.01$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液, 电阻为  $45.00$   $\Omega$ 。已知 298 K 时,  $0.01$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$  KCl 溶液的电导率  $\kappa = 0.1409$  S  $\cdot$  m $^{-1}$ , 则电导池常数  $l/A =$  \_\_\_\_\_ m $^{-1}$ ,  $0.01$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液的电导率  $\kappa =$  \_\_\_\_\_ S  $\cdot$  m $^{-1}$ 。

8.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  构成的多相平衡体系的独立组分数为 \_\_\_\_\_, 相数为 \_\_\_\_\_, 自由度数为 \_\_\_\_\_。

## 三、计算题 (105 分)

## 1. (15 分)

假设在 200~400 K 温度范围内, 反应  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关, 其标准平衡常数与  $T$  的关系为:  $\ln K^\ominus = 16.2 - \frac{9127}{T/\text{K}}$ 。

- (1) 计算 300 K 时, 该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;
- (2) 在 300 K 时, 若反应开始时只有  $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$  放在一真空容器内, 求平衡时  $\text{HCl(g)}$  的分压。

## 2. (15 分)

组分 A 和组分 B 形成理想液态混合物, 已知 330 K 时纯组分 A 的饱和蒸气压  $p_A^* = 67.89 \text{ kPa}$ , 组分 A 的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* = 5954 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 纯组分 B 的饱和蒸气压  $p_B^* = 24.32 \text{ kPa}$ , 组分 B 的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}^* = 8303 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求:

- (1) 在 330 K 时, 与液相组成  $x_A = 0.25$  的混合物成平衡的蒸气组成及蒸气总压  $p$ ;
- (2) 将上述气相于总压  $p$  不变时, 冷却到 310 K 并达到平衡, 试求该条件下平衡液相组成 (假设两组分的  $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$  均与温度无关)。

## 3. (15 分)

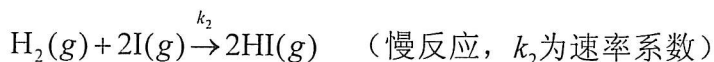
已知硝基苯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (l), 在正常沸点 483 K 时的摩尔蒸发焓为  $40.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求:

- (1) 1 mol 硝基苯在 483 K, 101.325 kPa 定温定压下完全汽化过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。
- (2) 1 mol 硝基苯在 483 K, 130 kPa 定温定压下完全汽化过程的  $\Delta G$ , 并判断该过程能否自发进行。

## 4. (15 分)

已知气相反应  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{k} 2\text{HI}(\text{g})$  是二级反应, 碘蒸气和氢气的分级数分别为一, 在 673.2 K 时其反应速率常数为  $9.869 \times 10^{-9} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$ 。现在一反应器中加入 50.663 kPa 的氢气, 反应器中已有大大过量的固体碘, 固体碘在 673.2 K 的蒸气压为 121.59 kPa, 假设固体  $\text{I}_2$  和它的蒸气很快达平衡且没有逆反应, 在反应过程中碘蒸气的浓度不变。

- (1) 计算所加入的氢气反应掉一半所需要的时间。
- (2) 根据下面的机理推导出反应的速率方程, 说明  $k$  与  $K_c$ 、 $k_2$  的关系。



## 5. (15 分)

在 303 K 时, 水的表面张力与温度的关系为:  $\sigma / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 75.64 - 0.14 (t / ^\circ\text{C})$ 。今将 1 kg 纯水在 303 K 及 101325 Pa 条件下, 可逆分散成半径  $r = 10^{-8} \text{ m}$  的球形雾滴, 已知水的摩尔质量为  $18 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 当前温度下水的密度为  $996 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 水的饱和蒸汽压为 4247 Pa。计算:

- (1) 此过程的界面功;
- (2) 温度为 303 K 时小雾滴的饱和蒸气压;
- (3) 该雾滴所受的附加压力。

## 6. (15 分)

对于下列电池:  $(\text{Pt})\text{Cl}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ m}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ , 已知  $\text{AgCl}(\text{s})$  在 298 K 的标准摩尔生成焓是  $-127.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Ag}(\text{s})$ 、 $\text{AgCl}(\text{s})$  和  $\text{Cl}_2(\text{g})$  在 298 K 的标准摩尔熵分别是  $42.70$ 、 $96.11$  和  $222.95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算电池电动势;
- (3) 计算电池可逆操作时分解  $1 \text{ mol AgCl}(\text{s})$  的热效应;
- (4) 计算电池电动势的温度系数;
- (5) 计算  $\text{AgCl}(\text{s})$  的分解压。

## 7. (15分)

已知金属 A 和 B 的熔点分别为  $648^\circ\text{C}$  和  $1085^\circ\text{C}$ 。两者可形成两种稳定化合物  $\text{A}_2\text{B}$  和  $\text{AB}_2$ , 其熔点依次为  $580^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物, 低共熔混合物的组成 (含 B% (质量)) 及对应的低共熔点依次为: B: 35%,  $380^\circ\text{C}$ ; B: 66%,  $560^\circ\text{C}$ ; B: 90.6%,  $680^\circ\text{C}$ 。该系统固态完全不互溶。已知 A 和 B 摩尔质量分别为  $24.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $63.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 根据上述数据, 粗略描绘出 A-B 二组分凝聚系统相图, 标出各相区的稳定相及自由度, 同时指出三相线。
- (2) 含 B50% 的系统从  $1000^\circ\text{C}$  降至室温, 请绘出步冷曲线并说明其状态变化。
- (3) 对 A 和 B 混合物如何操作才能得到纯 A?