

北京科技大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 404 物理化学 A (共 4 页)

适用专业: 材料学、材料科学与工程、工业生态

科学技术史、冶金物理化学、钢铁冶金、有色金属冶金

说明: ①所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

②考试用具: 直尺、计算器;

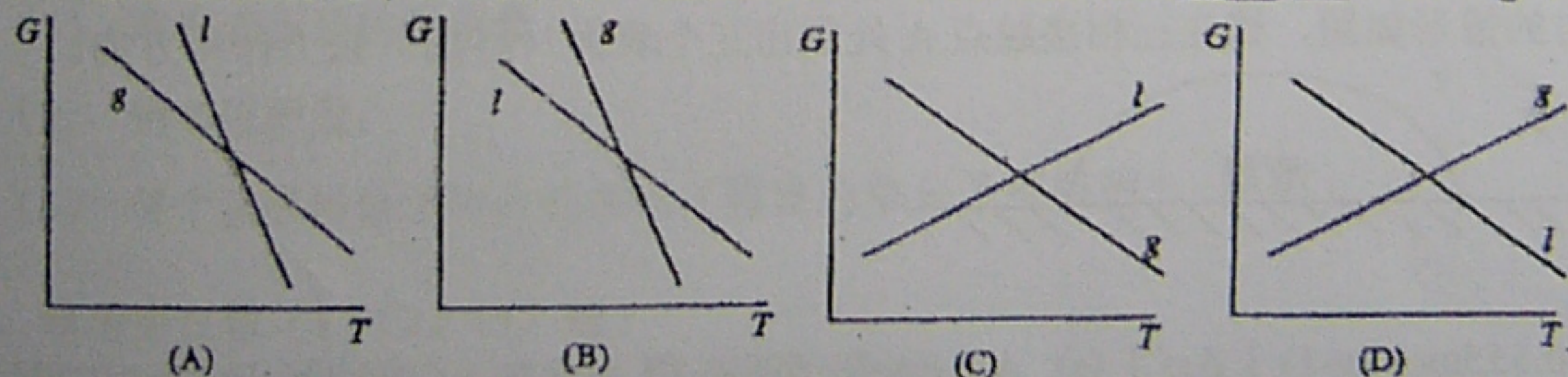
③试题中标准大气压 p^\ominus 为 101325 Pa;

④统考生回答第一、二、三题中 1-8,

单考生回答第一、二、三题中的 1, 2 (1), 3-5, 6 (1-3), 7 (1-2), 9。

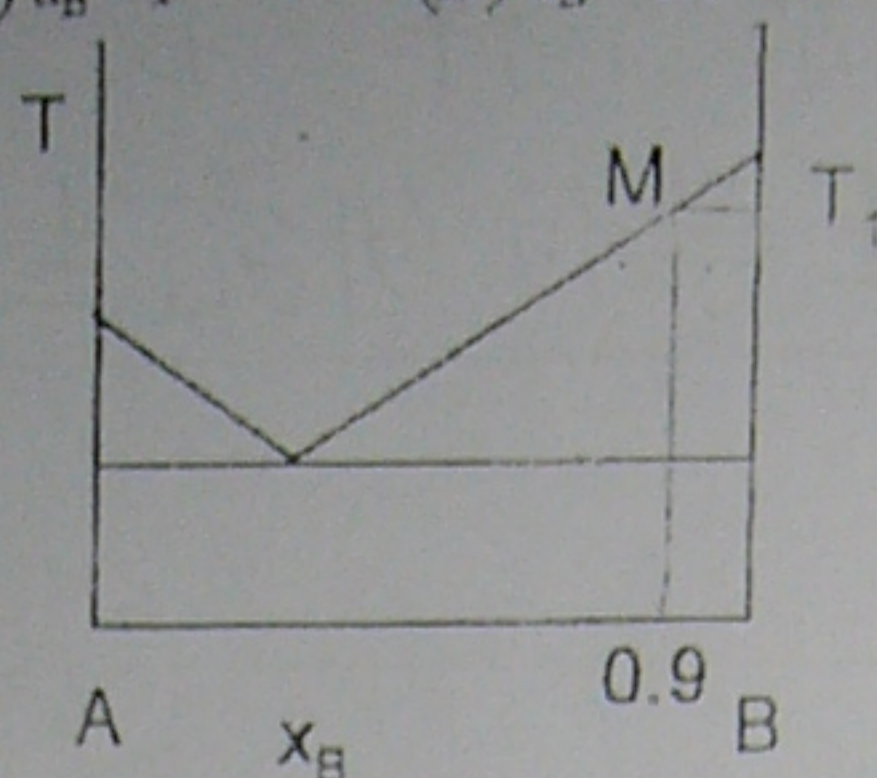
一、选择题 (20 分, 每小题仅有一个正确答案)

- 一定温度下, 发生自发变化的孤立体系, 其总熵_____。
(A) 不变 (B) 可能增大或减小 (C) 总是减小 (D) 总是增大
- 一定量的理想气体, 从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1 、 V_2 。二者关系为_____。
(A) $V_1 < V_2$ (B) $V_1 = V_2$ (C) $V_1 > V_2$ (D) 无法确定
- 若 N_2 和 CO_2 都视为理想气体, 在等温等压下, 1 mol $N_2(g)$ 和 2 mol $CO_2(g)$ 混合后不发生变化的一组热力学性质是_____。
(A) U, H, V (B) G, H, V (C) S, U, G (D) A, H, S
- 热力学第三定律可以表示为_____。
(A) 在 0K 时, 任何晶体的熵等于零
(B) 在 0K 时, 任何完整晶体的熵等于零
(C) 在 0K 时, 某些晶体的熵等于零
(D) 在 0K 时, 某些完整晶体的熵等于零
- 对于一个只做膨胀功的简单封闭体系, 恒压时哪一个图是正确的_____。图中 g 和 l 分别代表气态和液态。



- 1000 K 时气相反应 $2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$, 其标准平衡常数 K^\ominus 为 0.290, 则浓度平衡常数 K_c 为_____ (浓度单位为: $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
(A) 0.0595 (B) 0.00354 (C) 0.290 (D) 0.539
- 298K 时, 水的表面张力为 $0.0719 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 在此温度和 p^\ominus 压力下将水的表面积可逆地增大 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 时, 体系的 ΔG 为_____。
(A) $1.44 \times 10^{-5} \text{ J}$ (B) $-1.44 \times 10^{-5} \text{ J}$ (C) $1.44 \times 10^{-1} \text{ J}$ (D) $-1.44 \times 10^{-1} \text{ J}$

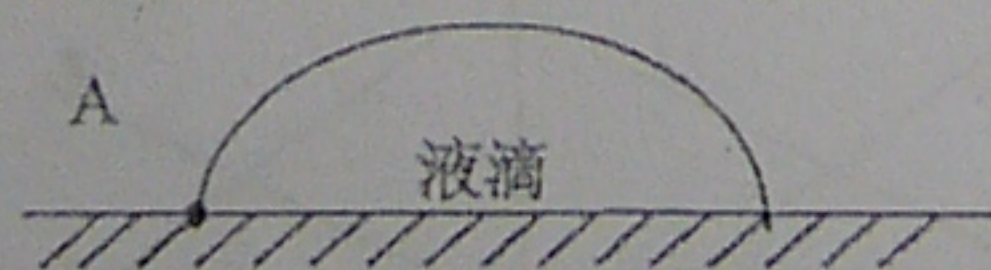
8. 如下图所示, 若选 T_1 温度下的纯 B(s) 为标准状态, 则 M 点所代表的液相中组元 B 的活度为 _____:
- (A) $a_B > 1$ (B) $a_B < 1$ (C) $a_B = 1$ (D) $a_B = 0.9$



9. 在一个连串反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 中, 如果需要中间产物 B 达到最高产率应当采取措施 _____.
- (A) 增大反应物 A 的浓度 (B) 增大反应速率
(C) 控制适当的反应温度 (D) 控制适当的反应时间
10. 下列说法哪个正确 _____.
- (A) 催化剂能改变反应历程, 降低反应的活化能, 也能改变反应的 $\Delta_r G_m^\circ$;
(B) 对于平行反应, 各反应产物的浓度之比为各反应速率系数之比;
(C) 反应 $A+B \rightarrow C+D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$, 则反应是二级反应但不一定是二分子反应;
(D) 根据碰撞理论, 温度升高, 反应速率增大, 其原因是分子碰撞频率增大.

二. 填空题 (20 分)

1. 95°C 、 $1p^\ominus$ 下, 水的化学势 $\mu_{H_2O(l)}$ 和水蒸气 $\mu_{H_2O(g)}$ 的化学势的关系是 $\mu_{H_2O(l)}$ _____ $\mu_{H_2O(g)}$, (填 $>$ 、 $<$ 或 $=$)
2. 有一苯与甲苯所形成的均相混合物, 苯的物质的量分数为 0.6, 总物质的量数为 10 mol. 甲苯的偏摩尔体积为 $72 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 混合后的总体积为 408 cm^3 , 则苯的偏摩尔体积应为 _____ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. 25°C 时, 从一组成成为 $n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2\text{O})=1:8.5$ 的大量溶液中取出 1 mol NH_3 转移到另一组成成为 $n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2\text{O})=1:21$ 的大量溶液中, 则此过程的 $\Delta G =$ _____ J.
4. 在抽空容器中加热 $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$, 有一部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 HCl (g) , 当物系建立平衡时, 独立组分数 $K =$ _____; 自由度 $f =$ _____.
5. 球形固体颗粒的熔点比同种物质的大块固体的熔点 _____ (填写低、高或相等).
6. 液滴在固体表面上铺展时的情形如图, 请在三相接触点 A 处画出三个表面 (界面) 张力作用方向.

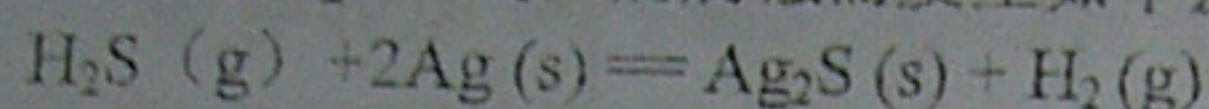


7. 电池 $\text{Zn (s)} | \text{ZnCl}_2 (m=0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl (s), Ag (s)}$ 在 298K 和 $1p^\ominus$ 时, 电动势 E 为 1.015V , 且 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 则电池反应 (2 个电子得失) 可逆进行时的热效应 = _____ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; 若该反应 (2 个电子得失) 在恒压反应器中直接进行, 不做非膨胀功, 则热效应 = _____ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; 若此电池 (2 个电子得失) 的实际工作电压是其电动势的 80%, 则当通过 2 法拉第电量时, 电池的热效应 = _____ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
8. 根据法拉第电解定律, 当电解 CuSO_4 溶液时, 通电 1 小时, 电流强度为 1 安培, 则 Cu 阴极上析出 _____ 克铜, 在阳极上析出 O_2 的体积为 _____ 升 (换算为标准状况下的体积). Cu 的原子量为 64.

三、计算题 (110 分)

1. (14 分)

Ag 可能受到 H_2S (气) 的腐蚀而发生如下反应:



今在 298K、101.325kPa 下, 将 Ag 放在等体积的 H_2 和 H_2S 组成的混合气体中,

试问: (1) Ag 是否可能发生腐蚀而生成 Ag_2S ?

(2) 在混合气体中, H_2S 的百分数低于多少才不致发生腐蚀?

已知 298K 时, Ag_2S 和 H_2S 的标准生成自由能分别为 $-40.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-32.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2. (14 分, 单考生仅做 (1) 题)

在 308.15K, 乙醇 (1) 和氯仿 (2) 组成二组分溶液, 该溶液的蒸气压 p 与液相组成 x 、气相组成 y 之间的关系由实验测得, 列表如下:

x_2	0.0000	0.0100	0.0500	0.2000	0.4000	0.5000	1.0000
y_2	0.0000	0.0414	0.2000	0.5754	0.7446	0.7858	1.0000
p/Pa	13706	14159	16212	25358	34291	36930	39343

假定蒸气为理想气体, 当乙醇在溶液中的物质的量分数为 0.6 时,

(1) 以纯液体为标准态, 计算乙醇和氯仿的活度及活度系数;

(2) 以服从亨利定律的纯氯仿为标准态, 计算氯仿的活度和活度系数。

3. (17 分)

Au 和 Sb 分别在 1333 K 和 903 K 时熔化; 二者形成一种不稳定化合物 AuSb_2 。在 1073 K 时该化合物分解, 600K 时该化合物与 Sb 形成低共熔混合物。(已知 Au 原子量 197, Sb 原子量 122)

(1) 画出符合上述数据的简单相图示意图, 并标出所有相区的相态;

(2) 画出含 50% (质量百分数) Au 的体系的步冷曲线, 并在曲线上标明各段的相态。

4. (6 分)

1p $\hat{\text{e}}$ 、373 K 的水中若有一直径为 $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的气泡, 问泡内气体的压力为多少? 已知 373K 时水的表面张力为 $0.0589 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ (忽略水的静压力)。

5. (9 分)

20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 某酸水溶液的表面张力 σ 与浓度 $c/(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$ 的关系为:

$$\sigma/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1}) = 0.07253 - 0.0131 \ln(1+19.62\cdot c),$$

试根据吉布斯吸附等温式计算该酸浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,

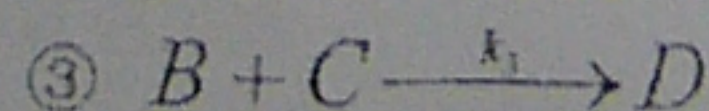
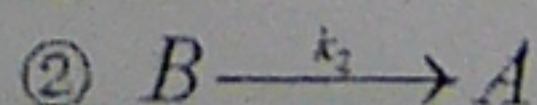
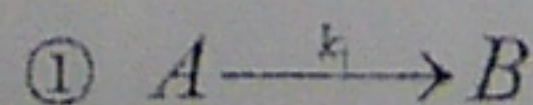
(1) 溶液表面层的吸附量;

(2) 饱和吸附量;

(3) 每个被吸附分子所占的面积 (假设为单分子层吸附)。

6. (18 分, 单考生仅做 (1) (2) (3) 题)

定容下, 反应 $A + C = D$ 为一气相反应, 其机理为:



其中步骤 $\textcircled{1}$ 和步骤 $\textcircled{2}$ 能很快达平衡, 而步骤 $\textcircled{3}$ 反应速率很慢。

(1) 求反应速率方程, 即 $\frac{d[D]}{dt}$ 与反应物浓度关系;

(2) 反应的级数;

(3) 若反应初始只有 A 和 C, 且两者的初始浓度相等。已知经过 500 秒原始反应物作用了 20%, 问当经过 3000 秒后, 原始反应物还剩余的百分数?

(4) 已知该反应的表观活化能为 $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 和 B 的标准生成焓分别为 $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且不随温度变化, 求步骤③的活化能。设反应的 $\Delta H \approx \Delta U$ 。

7. (17 分, 单考生仅作 (1) 和 (2) 题)

298 K 时, 有电池 $\text{Pb(s)}, \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{HCl}(\text{m}=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(0.1 \text{ p}^\ominus), \text{Pt}$, 其中各离子的活度系数均为 1。现实验测得电池的电动势为 0.144 V 。

(1) 写出电池反应 (2 个电子得失);

(2) 计算电极电势 $\varphi_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}, \text{Cl}^{-1}}^\ominus$;

(3) 计算 298 K 时 PbCl_2 在水中的饱和溶解度 (用质量摩尔浓度表示即可)。

已知 $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.126 \text{ V}$ 。

8. (15 分, 仅限统考生)

在一个装有理想活塞的导热汽缸中, 含有 100°C 、总压力为 140 kPa 的氮气与水蒸汽的混合气体 0.400 m^3 , 氮气的物质的量分数 $x(\text{N}_2)=0.45$ 。今将该混合气体恒温可逆压缩到 201.325 kPa , 有部分水蒸汽转变为液态水。试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

已知水在 100°C 、 101.325 kPa 的摩尔汽化热为 $40.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设两种气体为理想气体, 末态水的体积相对于气体的体积可忽略不计, 且不考虑 N_2 在水中的溶解。

9. (15 分, 仅限单考生)

在一个装有理想活塞的导热汽缸中, 含有 100°C 、压力为 140 kPa 的氮气 0.400 m^3 , 今将该气体恒温可逆压缩到 201.325 kPa 。试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。假设氮气为理想气体。