

北京科大 2003 年考研物理化学试题(共 9 题)(原钢铁学院)

适用专业: 材料物理与化学, 材料学, 科学技术史, 冶金物理化学, 钢铁冶金, 有色金属冶金

说明: 统考生回答一、二、四、五、六、七、八、九题。单考生回答略。

$$\Delta W = \Delta Q + \Delta W$$

一、填空或单项选择题(30 分)

1. 已知 FeO(s) 和 CO(g) 在 298K 时的标准生成焓分别为 $-272\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-111\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则

石墨和 FeO 的反应 $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} = \text{Fe(s)} + \text{CO(g)}$ 的摩尔内能变化 $\Delta_r U_{m,298} = \underline{163.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$

2. 下列四种说法哪个正确 B:

A) 如果确定了某封闭体系变化过程的始末态, 那么 $\sum \frac{\partial Q}{T}$ 有确定值;

B) 单组分、单相的封闭体系中, 在恒压、只做体积功的条件下, 随温度的升高, 体系焓值增大;

C) $\Delta G > 0$ 的过程不能发生;

D) 一定量的理想气体发生恒温膨胀过程, 则该过程的 $\Delta A < \Delta G$.

3. 已知反应 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 若增加总压、温度不变, 将使平衡转化率 减小;
若温度升高、总压不变, 会使平衡转化率 增大; 若在总压不变的情况下导入惰性气体, 则平衡转化率 增大 (填写增大、减小、不变)。

4. 下列有关标准状态的说法中, 哪个不正确 B:

A) 单一气体的标准状态为标准大气压下具有理想气体行为的气体;

B) 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 K^\ominus 均与标准状态无关;

C) 稀溶液中, 溶剂的标准状态为一定温度 T 、 p^\ominus 下的纯溶剂;

D) 标准化学势的绝对值不可知。

5. 将 0.507 克物质 A 溶于 500 克水中, 测得冰点为 -0.0351°C 。已知水溶液凝固点下降常数为 $1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该物质的相对分子量为 60。

6. Na_2CO_3 和水可以形成三种化合物 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot10\text{H}_2\text{O}$, 那么在 101.325kPa 下物系中与 Na_2CO_3 水溶液、冰共存的化合物最多有 2 种。

A) 0 B) 1 C) 2 D) 3

7. 等温下一封闭容器的底部有一大水滴和一小水滴, 在放置过程中, 大水滴将逐渐 变大, 小水滴将逐渐 变小 (填写变大、变小)。

8. 有两个都是一级的平行反应, 下列说法错误的是 B。

A) $k_B = k_1 + k_2$

B) $E_B = E_1 + E_2$

C) $k_1/k_2 = c_B/c_C$

D) $t_{1/2} = \ln 2 / (k_1 + k_2)$

9. $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_\pm = 0.70$, 则其离子平均质量摩尔浓度

$m_\pm = \underline{0.1587 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$, 离子平均活度 $\alpha_\pm = \underline{0.1109}$ 。

10. 欲求 AgCl 的溶度积, 则应设计的电池为 D。

A) $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{HCl}(\text{a}_1) || \text{AgNO}_3(\text{a}_2) | \text{Ag}$

B) $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{a}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$

C) $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{a}_1) || \text{AgNO}_3(\text{a}_2) | \text{Ag}$

D) $\text{Ag}, \text{AgNO}_3(\text{a}_1) || \text{HCl}(\text{a}_2) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$

A) $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

B) $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$

C) $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$

D) $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$

1) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$

2) $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{e}^-$

+) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag} + \text{e}^-$

1) $\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

(22分) (仅限统考生) 100°C 水 \longrightarrow 100°C 蒸气
 在 101.3kPa 下, 1 摩尔 110°C 的水蒸发为 110°C 的蒸气。已知水和水蒸气的恒压热容分别为 $75\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $30\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; 且 101.3kPa 、 100°C 时的蒸发焓为 $41.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 可视水蒸气为理想气体。

- 1) 计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA ;
- 2) 由上面所得到的 ΔS 和 ΔG 能否判断过程的方向? 为什么?

三、(22分) (仅限单考生)

375°C 、 101.3kPa 下 1 摩尔的液态汞可逆蒸发为同温压下的汞蒸气。已知 375°C 、 101.3kPa 时汞的蒸发焓为 $21.213\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 可视汞蒸气为理想气体。

- 1) 算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA ;
- 2) 上面所得到的 ΔS 和 ΔG 能否判断过程的方向? 为什么?

四、(19分) (单考生只做 (1) (2) 题)

已知 25°C 时某金属氧化物 A_2O 的分解压为 $1.317 \times 10^{-2}\text{kPa}$, 生成焓为 $-30.585\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且生成焓不随温度变化。

- (1) 问 25°C 时该氧化物在空气中 (总压为 101.3kPa , 含氧体积分数为 21%) 能否稳定存在?
- (2) 求在 110°C 时该氧化物的分解压;
- (3) 1600°C 时, 设金属 A 与 Fe 形成含 A 3% (A 的摩尔分数) 的理想溶液, 求此时氧化物 A_2O 的分解压。

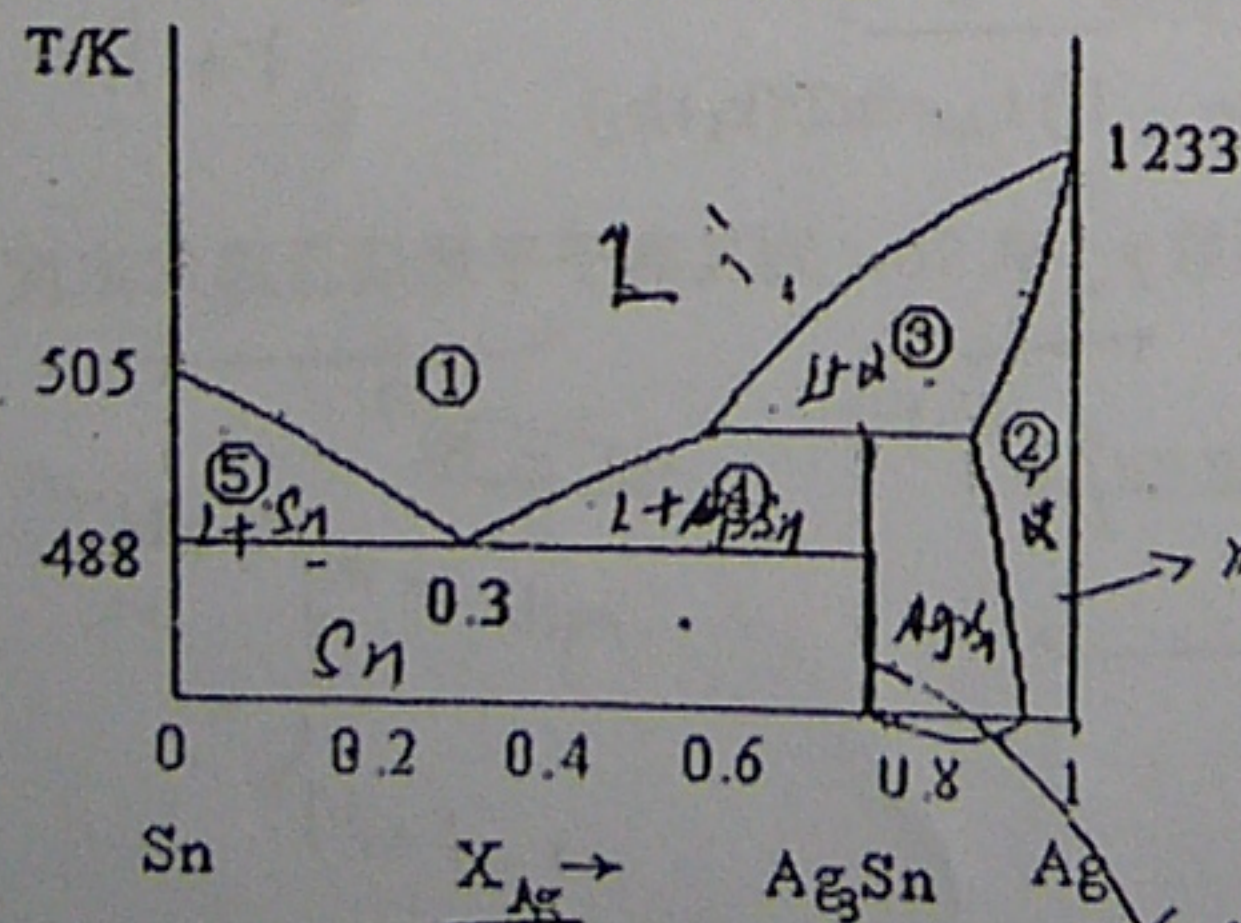
五、(16分) (单考生只做 (1) 题)

25°C 时测定水-丙酮体系蒸气压。当溶液中丙酮的摩尔分数为 0.1 时, 与溶液平衡时的气相中水蒸气的分压为 3026Pa , 丙酮蒸气的分压为 1760Pa 。且在此温度下, 水和丙酮的饱和蒸气压分别为 3173Pa 和 2906Pa 。

- (1) 若以纯液体为标准态, 求此溶液中各组分的活度和活度系数;
- (2) 25°C 时, 将 1 摩尔纯水加到大量的、浓度为 0.1 (丙酮的摩尔分数) 的丙酮水溶液, 求此过程的 ΔG 。

六、(16分)

Sn 和 Ag 可形成一不稳定化合物 Ag_3Sn , Sn-Ag 固液体系的相图如下所示。横坐标 x_{Ag} 为 Ag 的摩尔分数。请回答如下问题:



- (1) 标出①-⑤各区域的相态;
- (2) 100 摩尔含 Ag 为 $x_{\text{Ag}}=0.5$ 的熔体由高温冷却过程中, 最多可析出多少摩尔的纯 Ag_3Sn 固体?

析出相

$$\frac{n_1}{n} = \frac{0.5 - 0.3}{0.75 - 0.3}$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{0.2}{0.45}$$

$$n_1 = \frac{0.2}{0.45} \times 100 = 44.4$$

七、(12分) 已知某对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

的 $k_1 = 0.006 \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 0.002 \text{ min}^{-1}$. 设反应开始时只有物质 A, 其浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试问需多少时间 A 和 B 的浓度相等?

八、(20分)

电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$ 的电动势与温度的关系为:

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/\text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$$

(1) 写出 $Z=1$ (1mol 电子转移) 的电池反应;

(2) 计算 25°C 时该反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及电池恒温可逆放电时该反应过程的

$$\begin{array}{ccc} Q_{R,m} & & \\ // & \downarrow & \\ -\Delta_r G_m & & \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m \end{array}$$

九、(15分) (单考生只做(1)题)

已知 19°C 时己酸水溶液的表面张力 σ ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) 与溶液浓度 c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 之间有如下关系:

$$\sigma = 6.25 \times 10^{-3} - 0.55 c$$

(1) 求浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时己酸的表面吸附量; 并回答此时己酸在溶液表面是否发生正吸附?

(2) 试计算表面吸附层中每个己酸分子占据 0.5 nm^2 (即 $0.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$) 面积时溶液的浓度。

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = - \frac{0.2}{8.314 \times 292 \times (-0.55)} = 4.53 \times 10^{-5}$$

$$\Gamma > 0 \quad \text{正吸附}$$

$$(2) \quad \Gamma_m = \frac{1}{NA \cdot A} = \frac{1}{6.022 \times 10^{23} \times 0.5 \times 10^{-18}} = 3.32 \times 10^{-6}$$

$$\therefore \Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\therefore \Gamma = - \frac{c}{RT} \times (-0.55) \quad \therefore c = \frac{RT\Gamma}{0.55} = \frac{8.314 \times 292 \times 3.32 \times 10^{-6}}{0.55} = 0.0147 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Gamma = \frac{1}{NA \cdot A}$$

$$A = \frac{1}{NA \Gamma}$$