

北京科大 2002 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, 钢铁冶金, 有色金属冶金

说明: 带计算器和直尺, $P^\ominus = 101325 \text{ Pa}$, 统考生回答一、二、四、五、六、七、八、九题, 单考回答略。

一、填空或选择(20 分)

1、1mol 双原子理想气体经绝热自由膨胀使体积增大到原来的 10 倍, 该过程气体的熵变为 。 $R \ln 10$

2、3mol 单原子理想气体, 从初态 $T_1=300\text{K}, p_1=p^\ominus$, 反抗恒定外压 $0.5p^\ominus$ 至终态 $T_2=300\text{K}, p_2=0.5p^\ominus$, 则对于这一过程, $Q=\underline{\quad\quad\quad}$, $W=\underline{-374}$, $\Delta U=\underline{0}$, $\Delta H=\underline{0}$ 。

3、1mol 液体苯在 298K 时置于弹式量热计中完全燃烧, 生成水和二氧化碳气体, 同时释放出热量 3264KJ, 则其等压燃烧热 $Q_p=\underline{\quad\quad\quad}$ kJ。 3264

4、在 95°C 、 P^\ominus 下, 水的化学势 μ_l 和水蒸气的化学势 μ_g 的关系是 $\mu_l \underline{>} \mu_g$ (填 $>$, $<$ 或 $=$)。

5、摩尔分数为 0.5 的甲醇水溶液在 293.15K、 P^\ominus 下, 每摩尔溶液的体积为 $2.83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 甲醇的偏摩尔体积为 $3.95 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 把 1mol 甲醇加入大量溶液中, 体积增加 m^3 , 加入 1mol 水, 体积又增加 m^3 。 1.71×10^{-5}

6、TK 时, 有电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{KOH 水溶液} | \text{O}_2(p_2) | \text{Pt}$, 测得电动势 $E > 0$, 该电池反应是:
按已学过的知识推之, 该电池反应的 $\Delta H \underline{< 0}$ (> 0 , < 0 或 $= 0$, 以下同); 电池的温度系数 $dE/dT \underline{< 0}$; 反应的可逆热 。

7、某反应物消耗掉 50% 和 75% 所需要的时间分别用 $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$ 表示。若反应为一级反应, 则其比值 $t_{1/2}/t_{3/4} = \underline{1.39}$; 若为零级反应, 则其比值 $t_{1/2}/t_{3/4} = \underline{2.0}$ 。

8、等容下, 某基元反应为放热反应。则该反应的正向反应活化能 E_a b 逆向反应活化能 E_a' 。

a) 大于 b) 小于 c) 等于

9、同温下, 与纯水相比, 泉水和深井都有比较大的表面张力, 这是因为 ; 若将泉水小心注入干燥的杯子, 泉水会高出杯面, 这时若加入一小滴肥皂液将会出现如下现象: , 这是因为 。

10、同温下, 细小液滴的蒸气压 a 大液滴的蒸气压; 同时水中细小气泡内的饱和蒸气压 b 大气泡内的饱和蒸气压。

a) 大于 b) 小于 c) 等于

二、(12 分) (仅限统考生)

1mol 温度为 25°C 、压力为 p^\ominus 的 NH_3 气体, 在恒压下加热, 使其体积增大至原来的三倍。试计算过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

已知 $C_{pm} = (25.90 + 33.00 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假设在此条件下 NH_3 可当作理想气体。

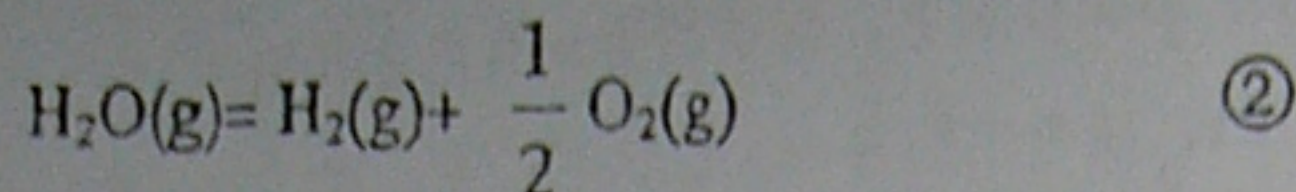
三、(12 分) (仅限单考生)

设有 300K 的 1mol 理想气体作等温膨胀, 起始压力为 $15p^\ominus$, 终态体积为 10dm^3 。试计算该过程气体的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA 。

四、(10 分) (单考生只做 (1) 题)

金属 A 与水蒸气反应: $A(s) + H_2O(g) = AO(s) + H_2(g)$ ①

达平衡时体系总压力为 101.3 kPa, 温度为 1025°C 时水分压为 44.29 kPa, 900°C 时为 41.32 kPa. 727°C 总压 101.3 kPa 下, 纯水蒸气离解反应:



达平衡时其离解度 $\alpha = 6.46 \times 10^{-5} \%$. 反应①的 $\Delta C_p = 0$.

(1) 计算 727°C 时上述两反应的标准平衡常数 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus ;

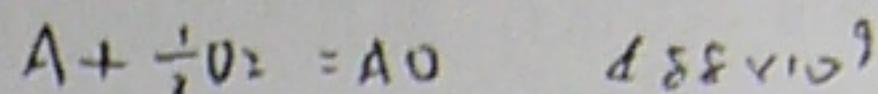
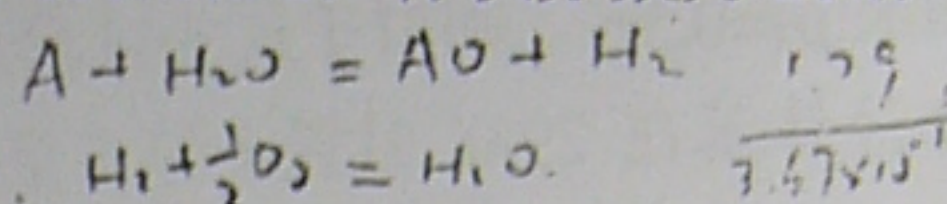
(2) 计算 AO 在 727°C 时分解为 A 和 O_2 的分解压力: $K = 1.05 \times 10^{-11}$ $AO = A + \frac{1}{2} O_2$

(3) 判断 727°C, 101.3 kPa 下, AO 在空气中 (总压为 101.3 kPa, 体积分数为 21%) 能否分解?

$$K_1^\ominus = 1.79$$

$$K_2^\ominus = 3.61 \times 10^{-10}$$

$$P_{O_2} = 4.11 \times 10^{-2}$$



五、(12分) (单考生只做 (1) (2) 题)

1 mol 液体 B 溶于 4.60 mol 的水中形成溶液. 278K 时, 溶液蒸气压为 12.76 kPa, 蒸气中 B 的摩尔分数为 $y_B = 0.12$. 已知 278K 时纯水的蒸气压为 17.05 kPa, 同温下水的熔化热为 6025 kJ·mol⁻¹, 试计算

(1) 水在溶液中的活度及活度系数;

(2) 溶液中水的化学势与纯水的化学势之差;

(3) 该溶液的凝固点.

六、(12分)

等压下, 有 A-B 二组分体系. A 和 B 的熔点分别是 1000°C 和 650°C. 将 A 加入 B 中, B 的凝固点逐渐下降直至 510°C, 溶液含 25%A (摩尔) 时析出另一固相化合物. 化合物中 A 和 B 含量为等摩尔比. 当把该混合物加热至 780°C 时, 发生分解出现成分为 45%A (摩尔) 的溶液和纯固体 A. 又已知固体 A 在溶液中的溶解度随温度升高而增加.

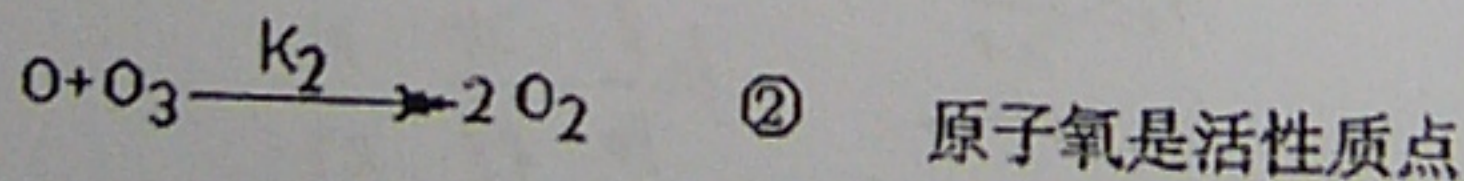
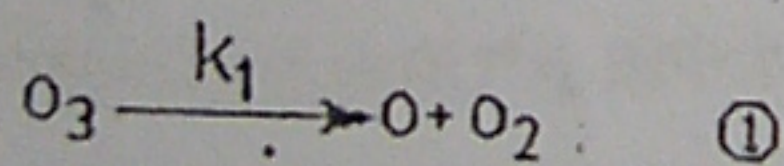
(1) 请画出相图并在图中标出必要的数据;

(2) 图中有水平线, 请注明并写出相平衡关系式;

(3) 请将含 15%A (摩尔)、温度为 640°C 的状态 P 注明在相图中, 并指出用冷却的方法是否能从该体系析出仅含纯 B 晶体的固体?

七、(12分)

1. 如果臭氧(O_3)分解反应 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 的反应机理是:



试推导上述分解反应以 O_3 表示的反应速率方程并指出其反应级数.

2. 已知某一反应的活化能是 33 kJ·mol⁻¹, 当 T=300K 时, 求反应温度增加 1K, 反应速率常数增加的百分数.

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

八、(10分)

在 298K、101.3 kPa 下, 将直径为 1.0×10^{-6} m 的毛细管插入水中, 问需在管内加多大压力才能防止水面上升? 若不加额外的压力, 让水面上升达平衡, 问管内液面上升了多高?

设水与毛细管的接触角为零度, 水的表面张力 $\sigma = 7.81 \times 10^{-3}$ N·m⁻¹.

九、(12分) (单考生只做 (1) (2) 题)

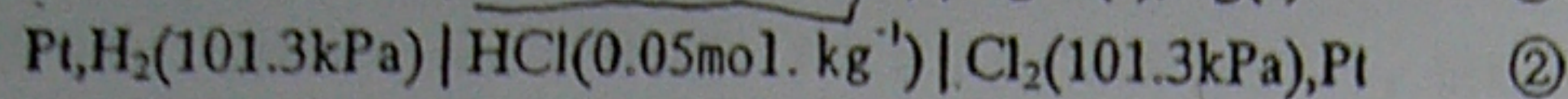
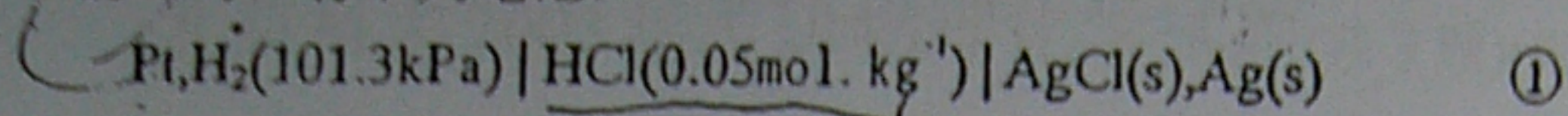
$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

$$p = p_0 + \Delta p$$

$$h = \frac{p - p_0}{\rho g} = \frac{2\sigma}{r \rho g}$$

$$2 \therefore h = \frac{2\sigma}{r \rho g}$$

25℃时, 有下列电池:



已知标准电动势 $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\theta = 0.222\text{V}$, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.358\text{V}$, 溶液的平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.830$

- (1) 写出电池①和②的电极反应和电池反应; 产物 H_2 .
- (2) 分别求两电池的电动势 E ;
- (3) 求 298K, AgCl(s) 的标准生成吉布斯自由能; 109607 J .
- (4) 计算 $\text{HCl}(a=1) \rightarrow \text{HCl}(0.05\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的吉布斯自由能变化. ✓