

北京科大 2000 年考研物理化学试题(共 9 题)(原钢铁学院)

适用专业: 冶金物理化学, 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、三、四、五、六、七题。单考回答略。

一、填空与选择题(每小题 3 分, 共 18 分)

- 在恒温恒压下, 某体系自始态经不同的途径达到末态: (1) 做非膨胀功的可逆过程。
(2) 不做非膨胀功的不可逆过程。则:

$$\Delta G(1) \underline{=} \Delta G(2) \quad W(1) \underline{<} W(2). \quad (\text{填 } >, < \text{ 或 } =)$$

- 1mol 理想气体在 300K 下从状态 I 变到状态 II 时, $Q=1000\text{J}$, $\Delta S=10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。问此过程是否可逆? 不可逆 原因是 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$ 。

- 在 298K、标准压力 P^\ominus 下, 将 1mol 苯和 1mol 甲苯混合成理想溶液, 此过程的 $\Delta_{\text{mix}}H = \underline{0}$, $\Delta_{\text{mix}}S = \underline{2R \ln 2}$, $\Delta_{\text{mix}}G = \underline{-2R \ln 2}$ 。

- 溶液的沸点升高说明: 在溶剂中加入非挥发性溶质后, 溶剂的化学位比加入溶质前
(A) 升高 (B) 降低 (C) 不变 (D) 不能确定

- 恒温恒压下, 物质 B 可以自发的从 α 相迁移至 β 相, 说明 B 物质在两相中的浓度由如下关系:

$$(A) C_B^\alpha > C_B^\beta \quad (B) C_B^\alpha < C_B^\beta \quad (C) C_B^\alpha = C_B^\beta \quad (D) \text{不能确定} \quad \frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} = K$$

- 对于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是

- 偏摩尔量的数值可以是正值、负数和零。
- 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量。
- 除偏摩尔自由能外, 其它偏摩尔量都不等于化学势。
- 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式。

二、(18 分)

已知 P^\ominus 下镍的凝固点为 1728K, 熔化热为 $17615\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

反应 $\text{Ni}(s) = \text{Ni}(l)$ 的 $\Delta C_{p,m} = 1.220\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 求上述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度的关系式。
- 当 Ni-Mg 熔融液体中含 Mg 的摩尔分数为 0.1 时, 其凝固点为 1573K (此时熔体与纯固态镍平衡共存)。若以纯液态镍为标准态, 计算此熔体中镍的活度和活度系数。
- 在上述条件下, 若以纯固态镍为标准态, 计算此熔体中镍的活度和活度系数。

三、(12 分)

有反应 $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{CO}(g) = 2\text{Fe}(s) + 3\text{CO}_2(g)$, 已知 25°C 时 $K^\ominus = 100$, 1000°C 时, $K^\ominus = 0.0721$ 。

- 试计算该反应的热效应。

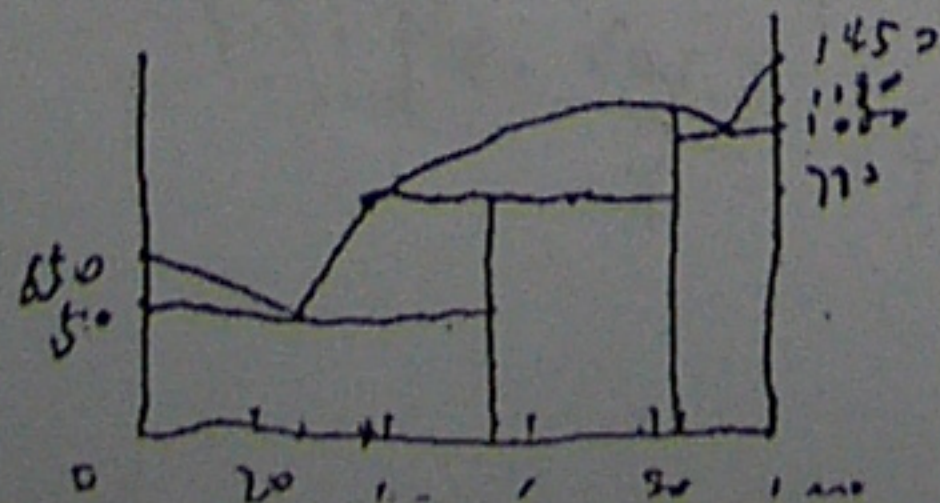
- 在 1120°C 时, 测得反应 $2\text{CO}_2(g) = 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 316109\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。问在 1120°C 时, 为了刚好阻止 Fe 的生成, 对一个放置有固体 Fe_2O_3 的容器应提供的氧分压是多少? (假设在上述讨论的温度范围内 $\Delta C_{p,m} = 0$)

四、(15 分)

恒压下, 冷却镁和镍的熔融液体得到下面数据:

Ni% (质量)	0	10	28	38	60	83	88	100
步冷曲线上的转折点 (°C)	-	608	-	770	1050	-	-	-
步冷曲线上的水平线段 (°C)	651	510	510	510	770	1180	1080	1450

另外, 还发现含 Ni 28%~38%(质量)的熔体冷却时, 开始析出的固相为 Mg_2Ni 。而含 Ni



38%~82%(质量)的熔体冷却时, 开始析出的固相为 MgNi_2 。

(1) 画出相图 (已知相对原子量 $M_{\text{Ni}}=59$ 、 $M_{\text{Mg}}=24$)

(2) 标出各相区的平衡相。

五、(15 分)

有反应 $\text{CO}_2(+\text{H}_2\text{O}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{H}_2\text{CO}_3$ (式中括号表示在平衡常数表达式和速率方程式中不包含 H_2O 的浓度) 其 $\Delta_r H_m^\ominus = 4720 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus = -33.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。($\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关) 25°C 时, $k_1=0.0375 \text{ s}^{-1}$, 0°C 时, $k_1=0.0021 \text{ s}^{-1}$, 试计算

- (1) 正反应的活化能。
- (2) 逆反应的活化能。
- (3) 25°C 时的 k_{-1} 。
- (4) 0°C 时的 k_{-1} 。

六、(12 分)

298K 下, 有电池 $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl 溶液}(a=0.05)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg(l)}$ 其电极电势

$$\varphi_{\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = -0.7628\text{V}, \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus = 0.2681\text{V}$$

- (1) 写出电极反应和电池反应
- (2) 计算电池反应在 298K 时的平衡常数 K^\ominus
- (3) 298K 时按可逆电池工作, 测出锌减少了 0.654g , 并放热 500 J 。求电池做的最大电功是多少? 熵变又为若干? (已知 Zn 的相对原子质量为 65.4)

七、(10 分)

测出落于地面的水银珠的直径为 10^{-6}cm 。试问在 20°C 下, 小水银珠的蒸气压与平面水银的蒸气压 0.3733Pa 相比谁大? 大多少? 已知水银在 20°C 时的表面张力为 $485 \times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $13.55 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, 摩尔质量为 $200.6 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

八、(18 分)

根据 25°C 时测定水-丙醇体系蒸汽压的结果, 当丙醇的摩尔分数为 0.1 时, 与水溶液平衡的气相的总压为 4786Pa 。气相中丙醇的摩尔分数为 0.3677 , 其余为水蒸汽。在此温度下, 水和丙醇的饱和蒸汽压分别为 3173Pa 和 2906Pa 。

- (1) 求此溶液中各组分的活度和活度系数。
- (2) 计算 25°C 时, 9mol 水和 1mol 丙醇混合时的吉布斯自由能的变化。

九、(15 分)

298K 时, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 为 5.7h , 此值与 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 的起始浓度无关, 试求:

- (1) 该反应的速率常数。
- (2) 作用完成 90% 时所需的时间。

$$5.7 = \frac{\ln 2}{k} \quad k = \frac{\ln 2}{5.7} = 0.12 \text{ h}^{-1}$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

$$\ln 0.1 = -kt$$

$$2.303 \lg 0.1 = -kt \quad t = \frac{2.303}{k} = 18.9 \text{ h}$$