

河北工业大学 2012 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 [B]卷

科目名称 物理化学 (I) 科目代码 750 共 3 页

适用专业、领域 无机化学

注: 所有试题答案一律写在答题纸上, 答案写在试卷、草稿纸上一律无效。

一、选择填空题 (共 40 分, 选择题每题 2 分, 填空题每空 1 分。答案一律写在答题纸上, 否则无效。)

1、在 α 、 β 两相中均有 A 和 B 两种物质, 达到平衡时, 则有_____。

A. $\mu_A(\alpha)=\mu_B(\beta)$; B. $\mu_A(\alpha)=\mu_B(\alpha)$ C. $\mu_A(\alpha)=\mu_A(\beta)$; D. $\mu_A(\beta)=\mu_B(\beta)$;

2、克拉佩龙方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$ 适应于_____。

A. 纯物质的气-液平衡 B. 纯物质的气-固平衡 C. 纯物质的固-液平衡 D. 纯物质任意两相平衡

3、对于 $\Delta_r H_m^\theta > 0$ 的化学反应, 温度升高, 化学反应的 K^θ _____。

A. 增大 B. 不变 C. 减少 D. 不能确定

4、在下列几个偏微商中, 只有_____称为化学势。

A. $(\frac{\partial G}{\partial n_B})_{T, V, n_C(C \neq B)}$ B. $(\frac{\partial G}{\partial n_B})_{T, p, n_C(C \neq B)}$ C. $(\frac{\partial U}{\partial n_B})_{T, p, n_C(C \neq B)}$ D. $(\frac{\partial U}{\partial n_B})_{T, V, n_C(C \neq B)}$

5、离子独立运动定律适用于_____

A. 强电解质溶液 B. 弱电解质溶液 C. 无限稀电解质溶液 D. 理想稀溶液

6、对于定容的任意化学反应 $A+B \xrightleftharpoons[k_{-a}]{k_a} P$, E_a 为正反应的表现活化能、 E_{-a} 为逆反应的表现活化能, 则二者的关系为_____。

A. $E_a - E_{-a} = \Delta H$ B. $E_a - E_{-a} = \Delta U$ C. $E_a - E_{-a} = \Delta S$ D. 不能确定

7、吉布斯自由焓判据 ($\Delta G \leq 0$) 的适应条件是_____。

A. 等温等压过程 B. 等温等压非体积功为零的过程 C. 等温等容过程 D. 等温等容非体积功为零的过程

8、一电池的电动势温度系数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = 0$, 则该电池恒温放电时它的 $Q_{可逆}$ _____。

A. 等于 0 B. 小于 0 C. 大于 0 D. 不能确定

9、不挥发性溶质溶于溶剂后将引起_____。

A. 沸点降低 B. 熔点升高 C. 蒸气压降低 D. 不能确定

10、 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}=0.219$ ，则其离子平均活度 a_{\pm} 是_____。

- A. 3.476×10^{-4} B. 3.476×10^{-2} C. 6.964×10^{-2} D. 无法计算。

11、今将一定量的 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 放入一个真空容器中，加热分解并建立平衡： $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 则系统的浓度限制条件数 $R' =$ _____；组分数 $C =$ _____；相数 $\Phi =$ _____；自由度 $f =$ _____。

12、理想液态混合物的混合性质 $\Delta_{\text{mix}}V$ _____0； $\Delta_{\text{mix}}H$ _____0； $\Delta_{\text{mix}}S$ _____0； $\Delta_{\text{mix}}G$ _____0；(填<,>=)

13、理想稀溶液中溶质 B 的标准化学势 $\mu_{\text{b},\text{B}}^{\ominus}$ (溶质, T, b^{\ominus})，标准态是指温度为 T，压力为_____，溶质 B 的质量摩尔浓度为_____，又遵守_____的溶液假想状态。

14、完全互溶的二组分溶液，在 $x_{\text{B}} = 0.6$ 处平衡蒸气压有最小值，那么组成 $x_{\text{B}} = 0.4$ 的溶液在气-液平衡时， $x_{\text{B}}(\text{g})$ ， $x_{\text{B}}(\text{l})$ ， $x_{\text{B}}(\text{总})$ 的大小顺序为_____。将 $x_{\text{B}} = 0.4$ 的溶液进行精馏，塔顶将得到_____，塔底将得到_____。

15、不论是电解池或是原电池，极化的结果都是使阳极电势_____，阴极电势_____；

16、链反应的一般步骤是_____；_____；_____；

17、电解质溶液的离子互吸理论认为，电解质溶液与理想稀溶液热力学规律的偏差完全归因于_____。

二、简答题 (共 20 分，每题 5 分，答案一律写在答题纸上，否则无效。)

1、兰缪尔等温吸附理论适用对象？做了哪些基本假设？

2、克-克方程不定积分式方程与克拉珀龙积分方程相比，哪个更精确，不精确的方程做了哪几方面近似处理？

3、理想稀溶液的凝固点一定下降，沸点一定上升吗？并说明原因。

4、电解质溶液的电导率随着物质的量浓度增大而增大，说法是否正确？并说明原因。

三、(14 分) 2 mol 某理想气体，其定容摩尔热容 $C_{v,m} = 1.5R$ ，由 500 K，405.2 kPa 的始态，依次经历下列过程：(1) 在恒外压 202.6 kPa 下，绝热膨胀至平衡态，(2) 再可逆绝热膨胀至 101.3 kPa；(3) 最后定容加热至 500 K 的终态。试求整个过程的 ΔU ， ΔH 及 ΔS ， ΔA 及 ΔG 。

四、(16 分) 已知下列数据：

物质	Ag(s)	O ₂ (g)	Ag ₂ O(s)
$\Delta_f H_{m,B}^{\ominus} (298\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	-30.59
$S_{m,B}^{\ominus} (298\text{K}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	42.69	205.20	121.71

a) 求 298K 时化学反应 $2\text{Ag}(\text{s}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 、 K^{\ominus} (8 分)；

b) 求 298K 条件下 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的分解压力；(3 分)

c) 假设 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为常数，空气 (压力为 100KPa) 中含氧为 21% (体积比)，试求 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 在空气中的分解温度。

(5 分)

五、(18分) 10mol 气态水 (气体看成理想气体) 在定温、定压 (101.325kPa, 60°C) 液化 101.325kPa, 60°C 的液态水, 计算该过程的 Q, W, ΔU, ΔH, ΔS, ΔA 及 ΔG; (已知水的正常沸点为 100°C, 水的汽化焓为 40.67KJ·mol⁻¹, C_{p,m}(H₂O, g)=33.57J·K⁻¹·mol⁻¹, C_{p,m}(H₂O, l)=75.2J·K⁻¹·mol⁻¹)

六、(12分) 25°C时, 电池 Ag | AgCl(s) | Cl⁻(a_{Cl⁻} = 1) | Cl₂(g, 101325Pa) | Pt 的电动势 E=1.137V, 电

动势的温度系数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -5.95 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$

- 写出上述电池的电极反应和电池反应。(6分)
- 试计算该反应的 Δ_rG_m, Δ_rS_m, Δ_rH_m。(6分)

七、(10分) 在 2N₂O(g) = 2N₂(g) + O₂(g) 反应中, 已知一定温度下半衰期与最初压力成反比 (气体可按理想气体处理)。又已知下列数据:

温度 (°C)	初始压力 p(N ₂ O)(kPa)	半衰期 (s)
700	49.329	1003
750	62.662	194

- 求该反应的反应级数; (2分)
- 求两个温度下的反应速率常数; (4分)
- 求该反应的活化能。(4分)

八、(20分) 某双组分凝聚系统的相图如附图:

- 注明相图中各区域 (1、2、3、4、5、6、7 区域) 存在的稳定相态, 并标明自由度; (7分)
- 说明 T₁, T₂ 各是什么温度, 发生了什么转变过程? (4分)
- 画出系统点 a 和 b 的冷却曲线; (6分)
- 当系统组成为含 B 组分 20% 的 100kg 溶液 b 冷却到温度为 T₃ 时, 结晶出多少 kg 固溶体? (3分)

