

北京科技大学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 627 试题名称: 物理化学 B (共 4 页)

适用专业: 化学

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。

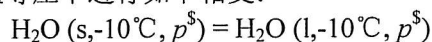
2. 符号 \ominus 在右上角表示标准态, 例如 p^\ominus 表示一个标准大气压 100kPa. E^\ominus 表示标准电动势等。

一、选择题 (14 题, 共 30 分。除第 9 题 4 分外, 其余每题均为 2 分)

1. 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 , 则: ()

- (A) $V_1 > V_2$ (B) $V_1 < V_2$
(C) $V_1 = V_2$ (D) 无法确定

2. 在等温等压下进行如下相变:



在未指明是可逆还是不可逆的情况下, 考虑下列各式哪些是适用的? ()

- (1) $\int \delta Q/T = \Delta_{\text{fus}} S$, (2) $Q = \Delta_{\text{fus}} H$
(3) $\Delta_{\text{fus}} H/T = \Delta_{\text{fus}} S$, (4) $-\Delta_{\text{fus}} G = \text{最大净功}$

- (A) (1)和(2); (B) (2)和(3); (C) (4); (D) (2)

3. 2 mol H_2 和 2 mol Cl_2 在绝热钢筒内反应生成 HCl 气体, 起始时为常温常压。则 ()

- (A) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H = 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
(B) $\Delta_r U < 0, \Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
(C) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$
(D) $\Delta_r U > 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S = 0, \Delta_r G > 0$

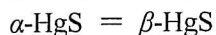
4. 对于理想气体, 下述结论中正确的是: ()

- (A) $(\partial H/\partial T)_V = 0$ $(\partial H/\partial V)_T = 0$
(B) $(\partial H/\partial T)_p = 0$ $(\partial H/\partial p)_T = 0$
(C) $(\partial H/\partial T)_p = 0$ $(\partial H/\partial V)_T = 0$
(D) $(\partial H/\partial V)_T = 0$ $(\partial H/\partial p)_T = 0$

5. 某实际气体反应, 用逸度表示的平衡常数 K_f^\ominus 随下列哪些因素而变: ()

- (A) 体系的总压力; (B) 催化剂
(C) 温度; (D) 惰性气体的量

6. HgS 的 α 相和 β 相之间存在如下转化反应



的 $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 980 - 1.456 T/\text{K}$, 则在 100°C 标准状态下 ()

- (A) $\alpha\text{-HgS}$ 较 $\beta\text{-HgS}$ 稳定 (B) $\alpha\text{-HgS}$ 与 $\beta\text{-HgS}$ 处于平衡
(C) $\beta\text{-HgS}$ 较 $\alpha\text{-HgS}$ 稳定 (D) 无法判断何者稳定

7. 对理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 下述哪种关系是正确的? ()

- (A) $K_x < K_p$; (B) $K_p = K_x$
(C) $K_x = K_c$; (D) $K_p < K_c$

8. 恒压下, 无非体积功时, 反应 $A \longrightarrow B$, 温度越高放热越多, 则 A 与 B 相比, A 的 ()。
- (A) $(\partial S/\partial T)_p$ 较大; (B) $(\partial H/\partial T)_p$ 较小; (C) $\Delta_f H_m^s$ 较小; (D) $\Delta_f G_m^s$ 较大
9. 对三组分体系而言, 体系最多可以有几个自由度? ()
- (A) 2; (B) 3; (C) 4; (D) 5
10. N_2 的临界温度是 124 K, 如果想要液化 N_2 就必须: ()
- (A) 在恒温下增加压力; (B) 在恒温下降低压力;
(C) 在恒压下降高温度; (D) 在恒压下降低温度。
11. 组分 A 和 B 可以形成四种稳定化合物: A_2B , AB , AB_2 , AB_3 , 设所有这些化合物都有相合熔点。则此体系的低共熔点最多有几个? ()
- (A) 3; (B) 4; (C) 5; (D) 6。
12. 水与苯胺的最高临界溶点温度为 T_0 。在某工艺中需用水萃取苯胺中的某物质时, 操作的最佳温度应该是: ()
- (A) $T > T_0$; (B) $T < T_0$;
(C) $T = T_0$; (D) 视具体情况而定。
13. 只有典型的憎液溶胶才能全面地表现出胶体的三个基本特性, 但有时把大分子溶液也作为胶体化学研究的内容, 一般地说是因为它们: ()
- (A) 具有胶体所特有的分散性, 不均匀(多相)性和聚结不稳定性
(B) 具有胶体所特有的分散性
(C) 具有胶体的不均匀(多相)性
(D) 具有胶体的聚结不稳定性
14. 在二组分液体从高温冷却时, 有时会产生包晶现象。请问包晶属于什么状态? ()
- (A) 热力学平衡态 (B) 流动体系稳定态
(C) 热力学不稳定状态 (D) 流动体系不稳定态

二、填空题 (12 题 共 30 分)

15. 某蛋白质在 323.2 K 时变性并达到平衡状态, 即
天然蛋白质 \rightleftharpoons 变性蛋白质
已知该变性过程的 $\Delta_r H_m(323.2 \text{ K}) = 29.288 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
则该反应的熵变 $\Delta_r S_m(323.2 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2分)
16. 从多孔硅胶的强烈吸水性说明自由水分子的化学势比吸附在硅胶表面的水分子的化学势 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。当硅胶吸水达到饱和时, 自由水分子的化学势 $\underline{\hspace{2cm}}$ 吸附在硅胶表面水分子的化学势。(3分)
17. 当溶液中组分采用不同标准态时, 其化学势的值 $\underline{\hspace{2cm}}$, 活度值 $\underline{\hspace{2cm}}$, 活度系数值 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
(填相同和不同) (3分)
18. 当溶质和溶剂混合形成理想溶液时, 混合后的熵变 $\Delta S \underline{\hspace{2cm}}$, 混合后的亥姆霍兹自由能变化 $\Delta A \underline{\hspace{2cm}}$, 混合后的焓变 $\Delta H \underline{\hspace{2cm}}$ 。(填: 大于零, 等于零, 小于零)。(3分)
19. 实际气体绝热自由膨胀, $\Delta U \underline{\hspace{2cm}} 0$, $\Delta S \underline{\hspace{2cm}} 0$ 。(填: $>$, $<$, $=$)。(2分)
20. 当稀溶液凝固时, 如果溶质和溶剂形成固溶体, 则稀溶液的凝固点 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
(填: 下降; 上升; 不变; 可能下降也可能上升)。(3分)
21. 将大分子电解质 NaR 的水溶液用半透膜和水隔开, 达到 Donnan 平衡时, 膜外水的 pH 值: $\underline{\hspace{2cm}}$
(填: 大于 7、小于 7、等于 7、不能确定) (2分)

22. 在 300 K 时, 鲜牛奶 5 h 后即变酸, 但在 275 K 的冰箱里, 可保存 50 h, 牛奶变酸反应的活化能是_____。(2 分)
23. 零级反应肯定_____基元反应。(填是或不是) (2 分)
24. 二元合金处于低共熔温度时, 体系的自由度 $f=$ _____。(2 分)
25. 在 298 K 时, 正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图, 其斜率为 $-0.103 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 正丁醇在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的表面超额 Γ 为: _____。(2 分)
26. 反应分子数只能是_____, 一般不会大于_____。(4 分)

三、计算题 (7 题, 每题 10 分, 共 70 分)

27. 1 mol 单原子理想气体始态为 273K 和 101325Pa, 经历绝热可逆膨胀至压力减少一半, 试计算上述各过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G$ 。已知 273K 时和 101325Pa 时, 该气体的摩尔熵为 $100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。已知 $C_{V,m} = \frac{3}{2} R (\text{J/K})$ 。
28. 已知反应: $\text{SO}_2(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$, 在 801 K, 900 K 和 1000 K 时的 K_p^{\ominus} 分别为 29.3, 6.55 和 1.86。设反应热与温度的关系为: $\Delta_r H_m^{\ominus} = (a + bT/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 a, b 的值。
29. 在一敞开的贮水器中水的质量为 1kg, 试求氮气和氧气的质量摩尔浓度各为多少? 已知 298K 时, 氮气和氧气在水中的亨利常数分别为 $8.68 \times 10^9 \text{ Pa}$ 和 $4.40 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。该温度下空气中氮和氧的摩尔分数分别为 0.782 和 0.209, 空气的压力为 101325Pa。水的摩尔质量为 18 克。假设和水的摩尔数相比, 氮气和氧气的摩尔数可以忽略不计。
30. 反应 $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C} + \text{D}$, 速率方程为 $r = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{H}^+]^{\beta}$, 反应中的酸被用作催化剂。298 K 时, $[\text{A}]_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $t_{1/2} = 36 \times 10^2 \text{ s}$, $t_{1/4} = 72 \times 10^2 \text{ s}$ 。而当 $[\text{A}]_0 = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+]_0 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $t_{1/2} = 18 \times 10^2 \text{ s}$, $t_{1/4} = 36 \times 10^2 \text{ s}$ 。308 K 时, $[\text{A}]_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $t_{1/2} = 18 \times 10^2 \text{ s}$ 。求反应级数及活化能。
31. 试求下列体系的自由度, 并指出此变量是什么?
 (1) 在标准压力下, 水与水蒸气达平衡;
 (2) 水与水蒸气达平衡;
 (3) 在标准压力下, 在无固体 I_2 存在时, I_2 在水和 CCl_4 中的分配已达平衡;
 (4) 在 25°C 时, NaOH 和 H_3PO_4 的水溶液达平衡;
 (5) 在标准压力下, H_2SO_4 水溶液与 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 已达平衡。
32. 473 K 时, 测定氧在某催化剂上的吸附作用, 当氧的平衡压力为 101.325 kPa 及 1013.25 kPa 时, 每千克催化剂吸附氧的量分别为 2.5 和 4.2 dm^3 (已换算至标准状况下的体积), 设该吸附作用服从兰缪尔公式, 试计算当氧的吸附量为饱和值的一半时氧的平衡压力为若干?
33. 已知电池反应: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
 (1) 写出电池表达式及电极反应
 (2) 已知 $\phi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$
 计算该电池在 298 K 时的标准电动势
 (3) 计算反应的标准平衡常数

四、证明题 (10分)

34. 一气体的状态方程是 $(p + a/V_m^2)V_m = RT$, 式中 a 是大于零的常数, 试证明在节流膨胀过程中气体的温度将下降。

五、问答题 (2题 每题5分 共10分)

35. 试推导对峙反应, $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 正逆反应活化能与反应焓之间的关系。

36. 在电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, H_2 在 Pb, Zn 电极上的超电势分别为 0.4 V, 0.75 V, 已知: $\phi^s(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$, $\phi^s(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ 。试写出在一混合 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的溶液中插入 Ni 电极作为阴极电解时, 混合电解质溶液(各个离子浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 考虑)中离子析出顺序。