

# 北京科技大学

## 2011 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 804 试题名称: 物理化学 A (共 5 页)

适用专业: 材料科学与工程

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

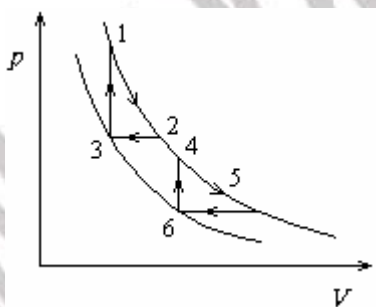
考试用具: 直尺、计算器、铅笔。

### 一、单项选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

1. 下列诸过程可应用公式  $dU = (C_p - nR)dT$  进行计算的是:

- (A) 实际气体等压可逆冷却
- (B) 理想气体绝热可逆膨胀
- (C) 恒容搅拌某液体以升高温度
- (D) 量热弹中的燃烧过程

2. 如图两条等温线的温度分别为  $T_a$ ,  $T_b$ 。1mol 理想气体经过路径 1231 的  $W_I$  与经过路径 4564 的  $W_{II}$  大小关系是:



- (A)  $W_I > W_{II}$
- (B)  $W_I < W_{II}$
- (C)  $W_I = W_{II}$
- (D) 无法确定

3. 凡是在孤立体系中进行的变化, 其  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的值一定是:

- (A)  $\Delta U > 0, \Delta H > 0$
- (B)  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$
- (C)  $\Delta U < 0, \Delta H < 0$
- (D)  $\Delta U = 0, \Delta H$  大于、小于或等于零不确定

4. 恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能:

- (A) 上升
- (B) 下降
- (C) 不变
- (D) 无法确定

5. 273 K, 1013.25 kPa 下, 液态水和固态水(即冰)的化学势分别为  $\mu(l)$  和  $\mu(s)$ , 两者的关系为:

- (A)  $\mu(l) > \mu(s)$  (B)  $\mu(l) = \mu(s)$   
(C)  $\mu(l) < \mu(s)$  (D) 不能确定

6. 标准态的选择对下列物理量有影响的是:

- (A)  $f$ ,  $\mu$ ,  $\Delta_r G^\ominus$  (B)  $m$ ,  $\mu^\ominus$ ,  $\Delta H$   
(C)  $a$ ,  $\mu^\ominus$ ,  $\Delta_r G^\ominus$  (D)  $a$ ,  $\mu$ ,  $(\partial G / \partial \xi)$

7. 两只烧杯各有 1 kg 水, 向 A 杯中加入 0.01 mol 蔗糖, 向 B 杯内溶入 0.01 mol NaCl, 设二者均形成稀溶液, 若两只烧杯按同样速度冷却降温, 则有:

- (A) A 杯先结冰 (B) B 杯先结冰  
(C) 两杯同时结冰 (D) 不能预测其结冰的先后次序

8. 下面对于物理吸附的描述, 哪一条不正确:

- (A) 吸附力基于范德华力, 吸附一般没有选择性 (B) 吸附较稳定, 不易解吸  
(C) 吸附层可以是单分子层或多分子层 (D) 吸附速度较快, 吸附热较小

9. 已知 293K 时水—辛醇的界面张力为  $0.009 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 水—汞的界面张力为  $0.375 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 汞—辛醇的界面张力为  $0.348 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由以上数据可以断定:

- (A) 水可以在汞—辛醇的界面上铺展 (B) 辛醇可以在汞—水界面上铺展  
(C) 水不能在汞的表面铺展 (D) 辛醇不能在汞的表面铺展

10. 原电池在定温定压可逆条件下放电时, 过程中与环境交换的热量在数值上与下列哪个量数值相等:

- (A)  $\Delta_r H_m$  (B) 零 (C)  $T\Delta_r S_m$  (D)  $\Delta_r G_m$

11. 在等温等压下, 当反应的  $\Delta_r G^\ominus = 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  时, 该反应能否进行:

- (A) 能正向自发进行 (B) 不能判断  
(C) 能逆向自发进行 (D) 不能进行

12. 反应  $\text{A(g)} + 2\text{B(g)} \longrightarrow 2\text{D(g)}$  的速率方程为  $v = kc(\text{A})c^2(\text{B})$ , 若使密闭的反应容器增大一倍, 则反应速率为原来的:

- (A) 8 倍 (B) 6 倍 (C) 1/8 (D) 1/6

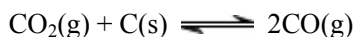
13. 某反应的速率常数  $k = 0.214 \text{ min}^{-1}$ , 反应物浓度从  $0.21 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  变到  $0.14 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的时间为  $t_1$ , 从  $0.12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  变到  $0.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的时间为  $t_2$ 。则  $t_1 : t_2$  等于:

- (A) 0.57 (B) 0.75 (C) 1 (D) 1.75

14. 在一个连串反应  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$  中, 如果需要的是中间产物 B, 则为得其最高产率应当:

- (A) 增大反应物 A 的浓度 (B) 增大反应的速率  
(C) 控制适当的反应温度 (D) 控制适当的反应时间

15. 某系统存在  $C(s)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $CO(g)$ 、 $CO_2(g)$ 、 $H_2(g)$  五种物质，相互建立了下述三个平衡：



则该系统的独立组分数为：

(A) 4

(B) 3

(C) 2

(D) 1

## 二、填空题（每空 2 分，共 60 分）

1. 298 K, 101.325 kPa 下, 1.00 mol 甲苯与 1.00 mol 苯混合形成理想溶液, 混合过程的  $\Delta_{mix}H =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta_{mix}S =$  \_\_\_\_\_。

2. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了, 他只模糊地记得是  $(\partial S / \partial X)_Y = -nR/p$ , 按你的看法, 这个公式的正确表达式中,  $X$  应为 \_\_\_\_\_,  $Y$  应为 \_\_\_\_\_。

3. 汞在 100 kPa 的熔点是 234.28 K, 已知  $\Delta_s^l H_m^\theta = 2.367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液体汞和过冷液体汞的  $C_{p,m}^\theta = 28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并认为它是常数, 且  $S_m^\theta(\text{Hg}, l, 223.15 \text{ K}) = 69.210 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将 1 mol 223.15 K、100 kPa 的过冷液体汞, 经绝热等压过程变为 234.28 K 的液体汞与固体汞的平衡体系, 则 1mol 汞体系由始态到终态的  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta G =$  \_\_\_\_\_;  $\Delta S =$  \_\_\_\_\_; 液体汞变为固体汞的量为 \_\_\_\_\_; 可以用 \_\_\_\_\_ 判断上述过程是否是可逆过程: \_\_\_\_\_ (填“是”或者“不是”)。

4. 电池  $\text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(a_1=0.090) || \text{Ag}^+(a_2=0.072) | \text{Ag}(s)$  在 25 °C 时的电动势  $E =$  \_\_\_\_\_ V。

5. 已知电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(b=0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$  在 298.15 K 时的电动势  $E = 1.229 \text{ V}$ ,

液态水的  $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则该电池所对应的电池反应为 \_\_\_\_\_; 电池电动势的温度系数为 \_\_\_\_\_; 所对应电池反应的  $\Delta_r H_m$  为 \_\_\_\_\_; 所对应电池反应的  $\Delta_r G_m$  为 \_\_\_\_\_; 所对应电池反应的  $\Delta_r S_m$  为 \_\_\_\_\_。

6. 氯仿 (1) 和丙酮 (2) 形成非理想液体混合物, 在  $T$  时, 测得总蒸气压为 29398 Pa, 蒸气中丙酮的物质的量分数  $y_2 = 0.818$  (设蒸气可看成理想气体), 而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为 29571 Pa, 则在溶液中氯仿的活度为 \_\_\_\_\_; 活度的标准态为 \_\_\_\_\_。

7. 已知反应  $2\text{NH}_3(g) = \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$  在某恒定温度下, 标准平衡常数为 0.25, 那么, 在此条件下, 氨的合成反应  $(1/2)\text{N}_2(g) + (3/2)\text{H}_2(g) = \text{NH}_3(g)$  的标准平衡常数为: \_\_\_\_\_。

8. 在  $T, p$  时, 理想气体反应  $C_2H_6(g) = H_2(g) + C_2H_4(g)$  的  $K_c/K_x$  为\_\_\_\_\_。

9. 已知298.15 K时, 纯液体A的饱和蒸气压是纯液体B的饱和蒸气压的2倍。现将一定量的A与B混合, 平衡时分为两液相 ( $\alpha$ 相和 $\beta$ 相), 其组成分别为 $x_B(\alpha)=0.98$ ,  $x_B(\beta)=0.01$ 。假设二液相均可按理想稀溶液处理, 则A在 $\alpha$ 相的亨利系数与B在 $\beta$ 相中亨利系数之比为\_\_\_\_\_。

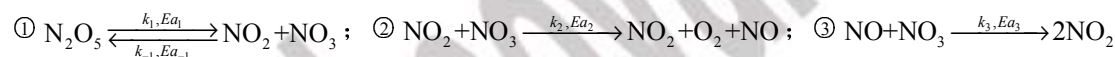
10. 已知 20 °C 时水的表面张力为  $7.28 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在此温度和 101.325 kPa 下将水的表面积可逆地增大  $10 \text{ cm}^2$  时, 体系的  $\Delta G$  等于\_\_\_\_\_。

11. 298 K 时, 乙醇溶液的表面张力与乙醇浓度  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 符合公式:  $\sigma = \sigma^* - ac + bc^2$ , 式中  $\sigma^* = 0.0729 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $a = 5.00 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $b = 2.00 \times 10^{-10} \text{ N} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$ , 则乙醇溶液浓度为  $5.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时表面层的吸附量为\_\_\_\_\_。

12. 已知298 K时NO(g) 的标准摩尔生成焓为  $90.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  及NO(g)的摩尔熵分别为191.61, 205.139 和  $210.761 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。有人在天空雷电过后测得有NO(g) 产生, 设NO(g) 生成反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 估计雷电发生处的最低温度为\_\_\_\_\_。

13. 某二级反应  $2A \rightarrow P$ ,  $k = 0.1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 当反应速率降低为 1/9 时, 所需时间 \_\_\_\_\_。

14.  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的机理如下:



其中,  $\text{NO}_3$  和  $\text{NO}$  是活泼的中间物。当用  $\text{O}_2$  的生成速率表示反应速率时,

- (1) 采用稳态近似法求得其反应速率为\_\_\_\_\_;
- (2) 设反应 $\textcircled{2}$ 为决速步, 反应 $\textcircled{1}$ 为快平衡, 则用平衡假求得其反应速率为\_\_\_\_\_;
- (3) 若  $k_{-1} \gg k_2$ , 则复合反应活化能  $E_a$  与基元反应活化能间的关系式\_\_\_\_\_。

15. 在温度  $T$ , 实验测得某化合物在溶液中分解的数据

$c_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.50	1.10	2.48
$t_{1/2} / \text{s}$	4280	885	174

则该化合物分解反应级数为\_\_\_\_\_。

16. 硫酸与水可形成  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物, 问在 101.325 kPa 的压力下能与硫酸水溶液、冰平衡共存的硫酸水合物最多可有\_\_\_\_\_种。

### 三、计算题 (每题15分)

1.  $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$  从 100 K,  $4.1 \text{ dm}^3$  加热到 600 K,  $49.2 \text{ dm}^3$ , 若此过程是将气体置于 750 K 的恒温炉中, 让其反抗恒定外压 100 kPa 的方式进行。以氢气为体系, 计算体系的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  以及环境的熵变值。已知  $\text{H}_2$  的规定熵值  $S_m^\theta(298\text{K}) = 130.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 假设气体符

合理想气体性质，在此温度区间内摩尔等容热容为常数： $20.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 原子能工业中生产 $\text{U}^{235}$ 的工艺路线是：先将从矿中得到的 $\text{UO}_2(\text{s})$  转化为 $\text{UF}_4(\text{l})$ ，再转化为 $\text{UF}_6(\text{g})$ ，利用 $\text{U}^{235}\text{F}_6(\text{g})$  和 $\text{U}^{238}\text{F}_6(\text{g})$  的扩散速度不同富集 $\text{U}^{235}$ 。其中对于 $\text{UO}_2(\text{s})$  转化为 $\text{UF}_4(\text{l})$  的过程，曾设想利用反应 $\text{UO}_2(\text{s}) + 2\text{F}_2(\text{g}) = \text{UF}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$  来实现，但转化率极低。后改为在反应系统中加入固态的碳(C)，利用产物中 $\text{CO}(\text{g})$  的生成使得 $\text{UF}_4(\text{l})$  的收率得以极大提高。已知 $298 \text{ K}$  时  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -137.168 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试分析原因并估算后一种工艺中的标准平衡常数比前一种工艺中的标准平衡常数提高的数量级。

3. 物质 A 和 B 能形成稳定化合物（或称之为相合熔点化合物）AB，且 A、B、AB 在固态时完全不互溶，A、AB、B 的熔点分别为  $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 。A 与 AB 形成的低共熔点温度为  $150^\circ\text{C}$ ，组成  $x_{\text{B}, E_1} = 0.20$ ；AB 与 B 形成的低共熔点温度为  $250^\circ\text{C}$ ，组成  $x_{\text{B}, E_2} = 0.80$ 。

(1) 画出物质 A 和 B 所组成系统的熔点-组成( $t-x_B$ )图；

(2) 画出下列两条步冷曲线：组成  $x_B=0.1$  的系统从  $200^\circ\text{C}$  冷却到  $100^\circ\text{C}$ ，及组成  $x_B=0.50$  的系统从  $400^\circ\text{C}$  冷却到  $200^\circ\text{C}$ ；

(3) 写出  $8.0 \text{ mol B}$  和  $12.0 \text{ mol A}$  组成的混合体系冷却到无限接近  $150^\circ\text{C}$  时所存在的相态名称，各相中物质的量是多少？

4. 一个带有毛细管颈的漏斗，其底部装有半透膜，内盛浓度为  $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硬酯酸钠水溶液。若溶液的表面张力  $\sigma = \sigma^* - bc$ ，其中  $\sigma^*$  是纯水的表面张力  $\sigma^* = 0.07288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $b$  为常数， $b = 19.62 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ， $c$  为溶液浓度。 $298.15 \text{ K}$  时将此漏斗缓慢地插入盛水的烧杯中，测得毛细管颈内液柱超出水面  $30.71 \text{ cm}$  时达成平衡。若将此毛细管插入水中，液面上升多少？

