

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: 627 试题名称: 物 理 化 学 B (共 5 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[°]在右上角表示标准态, 例如 p° 表示一个标准大气压 100kPa. E° 表示标准电动势等。

一、选择题 (共 17 题, 每题 2 分, 34 分)

1. 理想气体经历绝热不可逆过程从状态 1 (p_1, V_1, T_1) 变化到状态 2 (p_2, V_2, T_2), 所做的功为:

()

(A) $p_2 V_2 - p_1 V_1$;

(B) $p_2 (V_2 - V_1)$;

(C) $[p_2 V_2^{\gamma} / (1-\gamma)] (1/V_2^{\gamma-1} - 1/V_1^{\gamma-1})$;

(D) $(p_2 V_2 - p_1 V_1) / (1-\gamma)$

2. 若已知某溶液中物质 B 的偏摩尔混合 Gibbs 自由能为 $-889.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度为 300 K, 则 B 的活度 $a_x(\text{B})$ 为:

()

(A) 0.65;

(B) 0.7;

(C) 0.8;

(D) 0.56

3. 下述说法哪一种不正确?

()

(A) 理想气体经绝热自由膨胀后, 其内能变化为零;

(B) 非理想气体经绝热自由膨胀后, 其内能变化不一定为零;

(C) 非理想气体经绝热膨胀后, 其温度一定降低;

(D) 非理想气体经一不可逆循环, 其内能变化为零。

4. 下列表达式中不正确的是:

()

(A) $(\partial U / \partial V)_S = -p$ (适用于任何物质); (B) $dS = C_p d \ln(T) - nR d \ln(p)$ (适用于任何物质);

(C) $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (适用于任何物质); (D) $(\partial U / \partial p)_T = 0$ (适用于理想气体)。

5. 在一绝热箱中装有水, 水中通一电阻丝, 由蓄电池供电, 通电后水及电阻丝的温度均略有升高, 今以水和电阻丝为体系, 其余为环境, 则有:

()

(A) $Q < 0$, $W = 0$, $\Delta U < 0$; (B) $Q = 0$, $W < 0$, $\Delta U > 0$;

(C) $Q > 0$, $W = 0$, $\Delta U > 0$; (D) $Q < 0$, $W = 0$, $\Delta U > 0$

6. 298 K 时, $\text{HCl}(\text{g})$, $M_r=36.5$ 溶解在甲苯中的亨利常数为 $245 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $\text{HCl}(\text{g})$ 在甲苯溶液中的浓度达 2% 时, $\text{HCl}(\text{g})$ 的平衡压力为:

()

(A) 138 kPa;

(B) 11.99 kPa;

(C) 4.9 kPa;

(D) 49 kPa

7. 某理想气体从同一始态(p_1, V_1, T_1)出发, 分别经恒温可逆压缩和绝热可逆压缩至同一体积 V_2 , 若环境所做功的绝对值分别为 W_T 和 W_A , 问 W_T 和 W_A 的关系如何? ()
 (A) $W_T > W_A$; (B) $W_T < W_A$; (C) $W_T = W_A$; (D) W_T 和 W_A 无确定关系
8. 纯液体苯在其正常沸点等温汽化, 则: ()
 (A) $\Delta_{\text{vap}}U^S = \Delta_{\text{vap}}H^S$, $\Delta_{\text{vap}}F^S = \Delta_{\text{vap}}G^S$, $\Delta_{\text{vap}}S^S > 0$;
 (B) $\Delta_{\text{vap}}U^S < \Delta_{\text{vap}}H^S$, $\Delta_{\text{vap}}F^S < \Delta_{\text{vap}}G^S$, $\Delta_{\text{vap}}S^S > 0$;
 (C) $\Delta_{\text{vap}}U^S > \Delta_{\text{vap}}H^S$, $\Delta_{\text{vap}}F^S > \Delta_{\text{vap}}G^S$, $\Delta_{\text{vap}}S^S < 0$;
 (D) $\Delta_{\text{vap}}U^S < \Delta_{\text{vap}}H^S$, $\Delta_{\text{vap}}F^S < \Delta_{\text{vap}}G^S$, $\Delta_{\text{vap}}S^S < 0$.
9. 理想气体反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^S$ 与温度 T 的关系为:
 $\Delta_r G_m^S = -21\,660 + 52.92T$, 若要使反应的平衡常数 $K > 1$, 则应控制的反应温度: ()
 (A) 必须低于 409.3°C ; (B) 必须高于 409.3 K ;
 (C) 必须低于 409.3 K ; (D) 必须等于 409.3 K .
10. 电池在恒温、恒压及可逆情况下放电, 则其与环境的热交换为 ()
 (A) $\Delta_r H$; (B) $T\Delta_r S$; (C) 一定为零; (D) 与 $\Delta_r H$ 与 $T\Delta_r S$ 均无关
11. 25°C 时, H_2 在锌上的超电势为 0.7 V , $\phi^S(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{ V}$, 电解一含有 $\text{Zn}^{2+}(a=0.01)$ 的溶液, 为了不使 H_2 析出, 溶液的 pH 值至少应控制在 ()
 (A) $\text{pH} > 2.06$; (B) $\text{pH} > 2.72$; (C) $\text{pH} > 7.10$; (D) $\text{pH} > 8.02$
12. 下述电池的电动势应该为 (设活度系数均为 1): ()
 $\text{Pt, H}_2(p^S) | \text{HI}(0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgI(s)} | \text{Ag} - \text{Ag} | \text{AgI(s)} | \text{HI}(0.001\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(p^S), \text{Pt}$
 (A) -0.059 V ; (B) 0.059 V ; (C) $0.059\text{ V}/2$; (D) -0.118 V
13. 298 K 时, $\phi^S(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.68\text{ V}$, $\phi^S(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.50\text{ V}$,
 $\phi^S(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{ V}$ 则反应 $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}$ 的平衡常数 K^S : ()
 (A) 4.33×10^{21} ; (B) 2.29×10^{-22} ; (C) 6.61×10^{10} ; (D) 7.65×10^{-23}
14. 下列电池的电动势, 哪个与 Br^- 的活度无关: ()
 (A) $\text{Ag(s)} | \text{AgBr(s)} | \text{KBr(aq)} | \text{Br}_2(\text{l}), \text{Pt}$; (B) $\text{Zn(s)} | \text{ZnBr}_2(\text{aq}) | \text{Br}_2(\text{l}), \text{Pt}$;
 (C) $\text{Pt, H}_2(\text{g}) | \text{HBr(aq)} | \text{Br}_2(\text{l}), \text{Pt}$; (D) $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{KBr(aq)} | \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$
15. 某二级反应, 反应物消耗 $1/3$ 需时间 10 min , 若再消耗 $1/3$ 还需时间为: ()
 (A) 10 min ; (B) 20 min ; (C) 30 min ; (D) 40 min
16. 满足电池能量可逆条件的要求是: ()
 (A) 电池内通过较大电流; (B) 没有电流通过电池
 (C) 有限电流通过电池; (D) 有一无限小的电流通过电池
17. 化学反应速率常数的 Arrhenius 关系式能成立的范围是: ()

- (A) 对任何反应在任何温度范围内; (B) 对某些反应在任何温度范围内;
(C) 对任何反应在一定温度范围内; (D) 对某些反应在一定温度范围内。

二、填空题 (17 题, 除 18 题和 20 题 3 分外, 其余每题均为 2 分, 共 30 分)

18. 若反应 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 在恒温、恒压条件下发生, 其 $\Delta_r H_m < 0$, 若在恒容绝热条件下发生, 则 $\Delta_r U_m$ _____ 0, $\Delta_r S_m$ _____ 0。(填: >、<、=)

19. 实际气体绝热自由膨胀, ΔU _____ 0, ΔS _____ 0。(填: >、<、=)

20. A, B 二组分形成下列各体系时, B 物质的亨利常数 $k_{x,B}$ 与其饱和蒸气压 p_B^* 相比, 应该是:

- (1) 当 A, B 形成理想液态混合物时, $k_{x,B}$ _____ p_B^*
(2) 当 A, B 形成一般正偏差体系时, $k_{x,B}$ _____ p_B^*
(3) 当 A, B 形成一般负偏差体系时, $k_{x,B}$ _____ p_B^*
(填: >、<、=)

21. 在一绝热刚性容器中进行某一化学反应, 该体系的内能变化为 _____, 焓变化为 _____。

22. 理想气体经节流膨胀, ΔS _____ 0, ΔG _____ 0。(填: >、<、=)

23. 2 mol 氢气由 $20p^\ominus, 300\text{ K}$ 进行等温膨胀, 终态压力为 p^\ominus 。已知终态的逸度与始态的逸度之比 $f_2/f_1 = 0.05058$, 则终态与始态的化学势之差值为 _____。

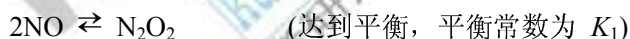
24. 理想气体等温过程的 ΔF _____ ΔG 。(填: >、<、=)

25. 在体积一定的条件下, 反应体系中加入惰性气体, 平衡应向哪个方向移动: _____。
(填: 向左、向右, 不移动)

26. 水的临界点的温度是 647 K , 在高于临界点温度时, 不可能用 _____ 方法使气体液化。

27. 测定电动势必须在 _____ = 0 条件下进行, 因此采用 _____ 法。

28. $2NO + O_2 = 2NO_2$ 的反应机理拟定为:



总包反应对 O_2 是 _____ 级; 对 NO 是 _____ 级。

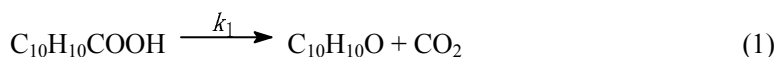
29. $NiO(s)$ 与 $Ni(s), H_2O(g), H_2(g), CO_2(g)$ 及 $CO(g)$ 呈平衡, 则该体系的独立组分数为 _____, 自由度数为 _____。

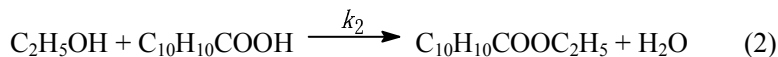
30. 由水和正丁醇组成的部分互溶体系, 有两个液相、一个气相, 为了确定该体系的状态, 除了水和正丁醇的数量之外, 还需要确定 _____ 个独立变量

31. 已知 $\phi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$ 。这两电极排成自发电池时, $E^{\ominus} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$, 当有 2 mol 电子的电量输出时, 电池反应的 $K^{\ominus} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

三、计算题 (8 题, 共 70 分)

32. (10 分) 试计算 0°C , p^{\ominus} 下的 1 mol 液体水转变成 200°C , $3p^{\ominus}$ 下的水蒸气过程中, 体系的 ΔU , ΔH 及 ΔS 。假设水具有恒定的密度和热容, 且水蒸气为理想气体, 已知水的摩尔汽化热为 $40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 摩尔定压热容的计算公式如下:
- $$C_{p,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 36.86 - 7.95 \times 10^{-4}(T/\text{K}) + 9.20 \times 10^{-7}(T/\text{K})^2$$
33. (10 分) 333 K 时, 苯胺和水的蒸气压分别是 0.760 kPa 和 19.9 kPa , 在此温度下苯胺和水部分互溶形成两相, 两相中苯胺的摩尔分数分别为 0.732 和 0.088 , (1) 假设每一相中溶剂遵守拉乌尔定律、溶质遵守亨利定律, 计算两个亨利常数 k_1 (苯胺层中) 和 k_2 (水层中), (2) 求出水层中每个组分的活度系数, 活度的标准态分别先以拉乌尔定律为参考, 后以亨利定律为参考。
34. (5 分) 甲烷转化反应
- $$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$$
- 在 900 K 下的平衡常数 $K_p = 128 \times 10^2 (\text{kPa})^2$, 若取等物质的量的甲烷与水蒸气反应, 问在 900 K 及 p^{\ominus} 压力下达平衡时物系的组成。
35. (10 分) 1 mol 单原子分子理想气体, 始态为 $p_1 = 202\ 650 \text{ Pa}$, $T_1 = 273 \text{ K}$, 沿可逆途径 $p/V = a$ (常数) 至终态, 压力增加一倍, 计算 V_1 , V_2 , T_2 , ΔU , ΔH , Q , W 及该气体沿此途径的热容 C 。已知 $C_{V,m} = 3R/2$, $R = 8.314 \text{ (J/(K}\cdot\text{mol))}$ 。
36. (10 分) 在 373 K 时, 水的饱和蒸气压为 101.3 kPa , 表面张力 γ 为 $0.0580 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 在 373 K 条件下, 水中有一个含有 50 个气态水分子的蒸气泡, 试求泡内水的饱和蒸气压 (373 K 时, 水的密度 $\rho = 0.950 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)。
37. (5 分) 二乙醚的正常沸点为 307.6 K , 若将此二乙醚贮存于可耐 10^3 kPa 压力的铝桶内, 试估算此种桶装二乙醚存放时可耐受的最高温度?
38. (10 分) 298 K 时, 某一电导池中充以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液 (其 $k = 0.14114 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), 其电阻为 525Ω , 若在电导池内充以 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液时, 电阻为 2030Ω 。已知这时纯水的电导率为 $2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。 $\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^-) = 1.98 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $$\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$
- (甲) 求该 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液的解离度; (乙) 若该电导池充以纯水, 电阻应为若干?
39. (10 分) 321 K 下, 在 200 ml $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d-苄酮-3-羧酸的酒精溶液中, 发生下列两个反应并得到如下结果, 试求 k_1 , k_2 各为多少?





t/min	0	10	20	30
中和 20 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 原酸需 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ml 数	20	16.26	13.25	10.68
产生 CO_2 的质量/g	—	0.0841	0.1545	0.2095

四、问答题 (3 题, 除 40 题 6 分外, 其余每题均为 5 分, 共 16 分)

40. 对于理想气体, 试证明: $(\partial T / \partial p)_S = V / C_p$

41. 在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 于 1169 K 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 并呈平衡。

- (1) 请绘出 $\text{CaO}-\text{CO}_2$ 二组分体系在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的等压相图;
- (2) 标出各个相区的相态。

42. 在 25°C 时, A, B 和 C 三种物质互不发生反应, 这三种物质所形成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时呈平衡。

- (1) 试问此体系的自由度数为几?
- (2) 试问此体系中能平衡共存的最大相数为多少?
- (3) 在恒温条件下, 如果向此溶液中加入组分 A, 体系的压力是否改变? 如果向体系中加入组分 B, 体系的压力是否改变?