

# 北 京 科 技 大 学

## 2012 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 7 页)

适用专业: 材料科学与工程、材料工程(专业学位)

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。

### 一、单项选择题(每题 2 分, 共 30 分)

1. 一定量的物质在绝热刚性容器中, 发生一个放热的分子数增加的化学反应, 则下列物理量正确的一组是: \_\_\_\_\_

- (A)  $Q > 0, W > 0, U > 0$  (B)  $Q = 0, W = 0, U > 0$   
(C)  $Q = 0, W = 0, U = 0$  (D)  $Q < 0, W > 0, U < 0$

2. 一定量的某理想气体从始态经向真空自由膨胀到达终态, 可用下列哪个热力学判据来判断该过程的自发性: \_\_\_\_\_

- (A)  $\Delta A$  (B)  $\Delta G$  (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta U$

3. 对不做非体积功、封闭的单组分均相系统, 其  $(\frac{\partial G}{\partial p})_T$  的值应是: \_\_\_\_\_

- (A)  $< 0$  (B)  $> 0$  (C)  $= 0$  (D) 无法判断

4. 已知温度为 117°C~237°C 区间内甲醇脱氧反应的标准平衡常数与温度的关系如下:  $\ln K^\theta = -10593.8/(T/K) + 6.470$ , 那么该反应在此温度区间的  $\Delta_r H_m^\theta$  为: \_\_\_\_\_

- (A)  $-88.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $88.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C)  $-38.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D)  $38.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. 放热反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  达平衡后, 若分别采取①增加压力; ②减少  $\text{NO}_2$  的分压; ③增加  $\text{O}_2$  分压; ④升高温度; ⑤加入催化剂, 一定能使平衡向产物方向移动的是: \_\_\_\_\_

- (A) ①②③ (B) ②③④  
(C) ③④⑤ (D) ①②⑤

6. 含有非挥发性溶质 B 的水溶液，在 101325 Pa、270.15 K 时开始析出冰。已知水的凝固点下降系数  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，沸点上升系数  $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

那么该溶液的正常沸点是：\_\_\_\_\_

- (A) 370.84 K (B) 372.31 K  
(C) 373.99 K (D) 376.99 K

7. 已知 298.15K 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 $\beta$ 相中的亨利系数之比=\_\_\_\_\_

- (A) 1.01 (B) 2.01  
(C) 0.01 (D) 0.99

8. 水的三相点处自由度=\_\_\_\_\_

- (A) 1 (B) 2  
(C) 3 (D) 0

9. 若某电池反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ ，则以下说法中不正确的是：\_\_\_\_\_

- (A) 该电池反应的  $\Delta_r H_m^\theta$  不随温度变化  
(B) 该电池反应的  $\Delta_r S_m^\theta$  不随温度变化  
(C) 该电池的电动势不随温度变化  
(D) 该电池电动势的温度系数不随温度变化

10. 若某电池反应的热效应是负值，那么该电池进行可逆工作时，与环境交换的热为：\_\_\_\_\_

- (A) 放热 (B) 吸热  
(C) 为零 (D) 无法确定

11. 某反应进行时，反应物浓度与时间成线性关系，则此反应的半衰期与反应物初始浓度的关系是：\_\_\_\_\_

- (A) 成正比 (B) 成反比  
(C) 平方成反比 (D) 无关

12. 有两个反应活化能不相同的化学反应，其中  $E_{a2} > E_{a1}$ ，若在相同的升温范围

内升温，则：\_\_\_\_\_

- (A)  $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$  (B)  $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$   
(C)  $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$  (D)  $\frac{dk_2}{dT} > \frac{dk_1}{dT}$

13. 下列说法中不正确的是：\_\_\_\_\_

- (A) 液面都有界面张力  
(B) 平面液体没有附加压力  
(C) 弯曲液面表面张力的方向指向曲率中心  
(D) 弯曲液面的附加压力指向曲率中心

14. 用同一滴管在同一条件下分别滴下同体积的三种液体：水、氯化钠水溶液、戊醇水溶液，则它们的滴数为：\_\_\_\_\_

- (A) 一样多  
(B) 水的最多，戊醇水溶液最少  
(C) 氯化钠水溶液最多，戊醇水溶液最少  
(D) 戊醇水溶液最多，氯化钠水溶液最少

15. 设水在某玻璃毛细管内上升的高度为  $h$ ，若此毛细管被折断，露在水面以上的长度是  $h/2$ ，则水在毛细管上升到  $h/2$  以后，将\_\_\_\_\_：

- (A) 不断从管中流出  
(B) 不从管中流出，管内液面曲率半径缩小到  $1/2$  倍  
(C) 不从管中流出，管内液面曲率半径增大到  $2$  倍  
(D) 不从管中流出，管内液面曲率半径不变

## 二、填空题（除特别标明分数外，每空 2 分，共 60 分）

1.  $1 \text{ mol}$  某理想气体由同一始态开始，分别经(1)可逆绝热膨胀与(2)不可逆绝热膨胀至相同的终态温度，则两过程的  $\Delta U_1$  \_\_\_\_\_  $\Delta U_2$ ， $\Delta S_1$  \_\_\_\_\_  $\Delta S_2$ 。（选填  $>$ ， $=$ ， $<$ ）

2.  $1 \text{ mol } 0^\circ\text{C}$ 、 $0.2 \text{ MPa}$  的某理想气体沿着  $p/V=\text{常数}$  的可逆途径到达压力为  $0.4 \text{ MPa}$  的终态。已知该理想气体的  $C_{v,m}=(5/2)R$ ，经计算可得，该终态温度=\_\_\_\_\_ K，

该过程的  $W = \underline{\hspace{2cm}}$  kJ,  $\Delta U = \underline{\hspace{2cm}}$  kJ,  $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$  kJ,  $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}}$  J·K<sup>-1</sup>。

3. 已知  $\Delta_f H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) = -238.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -110.525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

则反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}}$  kJ·mol<sup>-1</sup>;

$$\Delta_r U_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

4. 已知下列氧化物的标准摩尔生成Gibbs自由能与温度的关系为:

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{MnO}) = (-3.849 \times 10^5 + 74.84 \text{ T/K}) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}) = (-1.163 \times 10^5 - 83.89 \text{ T/K}) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2) = (-3.954 \times 10^5) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

则在0.133 Pa的密闭条件下, 用碳粉还原固态MnO生成纯Mn及CO(g)的最低还原温度为          ; 在此温度下能否按反应方程式  $2\text{MnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{Mn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  发生反应:            (填能或不能)。

5. (a) 若反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  已达平衡, 在其他条件不变的情况下将  $\text{CaCO}_3$  进一步粉碎, 则平衡           移动 (填向左、向右或不)。

(b) 在1000 °C时  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的分解压为  $3.871 \text{ p}^\ominus$ , 若将100 g  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  放入一个巨大的盛有  $\text{CO}_2(\text{g})$  容器中 (其中  $\text{CO}_2$  压力为  $2.000 \text{ p}^\ominus$ , 温度为1000 °C), 达平衡后  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的转化率为          。

6. 某反应的反应物和产物均为气体, 该反应在298.15 K时的标准平衡常数

$K^\ominus = 1$ , 反应为吸热反应。则 (1) 在298.15 K时, 该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$            ; (2) 在同样的标准状态下, 298.15 K时该反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$            ; (3) 在313.15 K时该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$            。(选填 >0、<0或=0)

7. 多组分多相系统的热力学基本方程  $dG = \underline{\hspace{2cm}}$  (填写与温度、压力、组成等的关系)。



8. 不同的体系，化学势表达中标准态的规定不同，请简要写出各自的标准态：

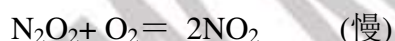
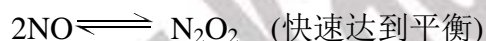
(4分)

体系		化学势标准态
纯理想气体		
理想稀溶液	溶剂	
	溶质	

9. 物理化学中引入理想气体和理想溶液的概念，请谈谈你对它们的理解并解释其引入的意义：（限80字以内）\_\_\_\_\_。(4分)

10. 有一酸式氢氧燃料电池  $\text{Pt}, \text{H}_2 (p_1) | \text{H}_2\text{SO}_4 (a) | \text{O}_2 (p_2), \text{Pt}$ ，已知氧气电极在酸性条件下的标准电极电势  $E_{(\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt})}^\theta = 1.229 \text{ V}$ 。若氢气、氧气的分压均为标准大气压，在298.15 K、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的活度  $a=0.89$ 时，则此电池电动势为\_\_\_\_\_。

11. 若化学反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  的反应机理拟定为：



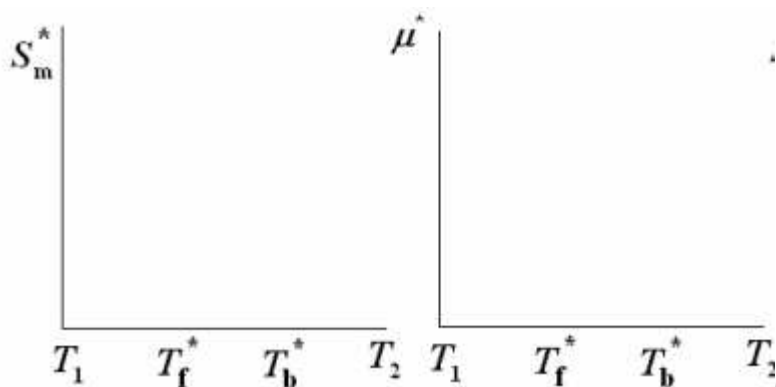
则总反应对  $\text{O}_2$ 是\_\_\_\_\_级；对  $\text{NO}$  是\_\_\_\_\_级。

12. 293.15 K时，水的表面张力为  $72.8 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度为  $1.0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，则曲率半径为  $10^{-8} \text{ m}$ 的凸形液滴蒸汽压与同样曲率半径凹形液滴蒸汽压之比为\_\_\_\_\_。

13. 20 °C时，已知水、汞的表面及界面张力数据如下： $\sigma_{\text{水}}=72.8 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $\sigma_{\text{汞}}=4.83 \times 10^{-1} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $\sigma_{\text{水-汞}}=3.75 \times 10^{-1} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，判断水能否在汞的表面上展开\_\_\_\_\_，理由是\_\_\_\_\_。

14. 请图示出在101325 Pa压力下某固体纯物质由  $T_1$  逐渐升温至  $T_2$  变成气态的过程中摩尔熵  $S_m^*$  及化学势  $\mu^*$  随温度  $T$  的变化情况（假设变化过程无晶型转变和无分

解反应发生。)(6分)

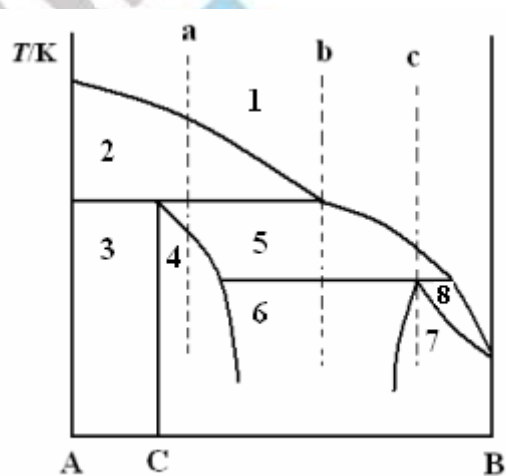


### 三、计算题（共60分）

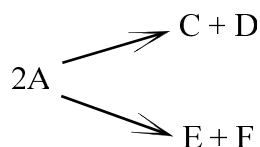
1. (18分) 在一带活塞（假定无摩擦、无质量）的容器中有氮气 0.5 mol，容器底部有一密封小瓶，瓶中有液体水1.5 mol，整个系统的温度为100 °C，压力为101.3 kPa。若整个系统始终维持温度为100 °C，压力为101.3 kPa的条件下，小瓶在容器中自动破碎，瓶中液体水全部蒸发为水蒸气。假设氮气和水蒸气均按理想气体处理，计算整个系统在上述过程的 $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ ， $\Delta S$ ， $\Delta A$ ， $\Delta G$ 。

2. (12分) 有如下二元凝聚系统的恒压相图，请

- (1) 标出下列相图中各相区相的名称；
- (2) 绘出相图中体系a、b、c的步冷曲线，并注明步冷曲线a上各线段的条件自由度、步冷曲线c上拐点处和水平线两端点处的相变化情况。



3. (16分) 已知1-1级平行反应:



假设初始时体系中只有反应物A。

实验I:  $T_1=500\text{ K}$ ,  $c_{A0}=5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 反应进行10 min时, 测得  $c_D=0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  
 $c_F=0.25\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

实验II:  $T_2=550\text{ K}$ ,  $c_{A0}=5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 反应进行10 min时, 测得  $c_D=1.6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  
 $c_F=0.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

(1) 分别求  $T_1$  和  $T_2$  时的反应速率系数  $k_1$  和  $k_2$  值;

(2) 求活化能  $E_{a,1}$  与  $E_{a,2}$ 。

4. (14分) 在  $298.15\text{ K}$  时, 已知  $\text{AgBr}$  的溶度积  $K_{sp}(\text{AgBr})=4.88\times 10^{-13}$ ,  
 $E^\theta(\text{AgBr}|\text{Ag})=0.0715\text{ V}$ ,  $E^\theta(\text{Br}_2|\text{Br}^-)=1.065\text{ V}$ 。

(1) 将  $\text{AgBr(s)}$  的生成反应:  $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) = \text{AgBr(s)}$ , 设计成原电池并写

出电极反应和电池反应。求出此电池的标准电池电动势和  $\text{AgBr(s)}$  标准摩尔生成吉布斯函数;

(2) 若 (1) 中电池在标准压力下, 电池电动势的温度系数

$(\partial E/\partial T)_p = 1\times 10^{-4}\text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ , 计算该电池反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$  和可逆热  $Q_{r,m}$ ;

(3) 计算银电极的标准电极电势  $E^\theta(\text{Ag}^+|\text{Ag})$ , 要求写出所涉及的电池反应和电极反应。