

昆明理工大学 2007 年硕士生招生入学考试试题(A 卷)

考试科目代码：818

考试科目名称：物理化学

试题适用招生专业：冶金物理化学、有色金属冶金、钢铁冶金

考生答题须知

1. 所有题目(包括填空、选择、图表等类型题目)答题答案必须做在考点发给的答题纸上,做在本试题册上无效。请考生务必在答题纸上写清题号。
2. 评卷时不评阅本试题册,答题如有做在本试题册上而影响成绩的,后果由考生自己负责。
3. 答题时一律使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答(画图可用铅笔),用其它笔答题不给分。
4. 答题时不准使用涂改液等具有明显标记的涂改用品。

1、(15 分)将一小玻璃瓶放入真空容器中,瓶中已封入 1 mol 液态水(100℃, 101.3 kPa),真空容器恰好能容纳 1 mol 水蒸气(100℃, 101.3 kPa)。若保持整个系统的温度为 100℃,将瓶击破后,水全部汽化为水蒸气。计算此过程的 Q , W , ΔU , ΔS , ΔA , ΔG 。根据计算结果说明此过程是否可逆?用那一个热力学函数作为判据?已知水在 100℃, 101.3 kPa 的汽化焓为 $40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设蒸气为理想气体。

2、(10 分)在 18℃时,各种饱和脂肪酸水溶液的表面张力 σ 与浓度 c 的关系可表示为:

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = 1 - b \lg\left(\frac{c}{a} + 1\right)$$

式中 σ^* 是同温度下纯水的表面张力,常数 a 因不同的酸而异, $b = 0.411$ 试写出服从上述方程的脂肪酸的吸附等温式。

3、(10 分)氮(IV)的氧化物 NO_2 在室温下可与它的二聚物 N_2O_4 达成平衡。因为 NO_2 是棕色气体而 N_2O_4 (g) 无色,所以平衡下 NO_2 和 N_2O_4 的量可用光谱法和测量压力来确定。下面的数据是在两个不同温度下得到的:

| T | p(NO_2)/kPa | p(N_2O_4)/kPa |
|------|------------------------|---------------------------------|
| 298K | 6.13 | 3.06 |
| 305K | 9.06 | 4.00 |

计算 298 K 时二聚反应的 K^s 、 $\Delta_r G_m^s$ 、 $\Delta_r H_m^s$ 及 $\Delta_r S_m^s$ (设 $\Delta_r H_m^s$ 与 T 无关)。

4、(10 分)已知某些物质的标准摩尔燃烧焓与标准摩尔生成焓的数据列于下表:

| 物 质 | $\Delta_c H_m^\ominus$ (298 K) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_f H_m^\ominus$ (298 K) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|----------------------------------|--|--|
| $\text{H}_2(\text{g})$ | -285.84 | 0 |
| C(石墨) | -393.51 | 0 |
| (C_3H_6 环丙烷, g) | -2091.68 | - |
| (C_3H_6 丙烯, g) | - | 20.40 |

计算由环丙烷(g)异构化制丙烯(g)时在 298 K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

昆明理工大学 2007 年硕士生招生入学考试试题

5、(15 分) 某药物分解掉 30 % 即已失效。已测得在 50 °C 和 70 °C 下该药物每小时分解掉 0.07 % 和 0.35 %，浓度改变不影响分解速率。计算：

- (1) 50 °C 下药物的有效期；
- (2) 25 °C 下药物的有效期。
- (3) 反应的活化能

6、(20 分) (一)、反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2[\text{p}(\text{H}_2)] = 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{HCl}[\text{m}(\text{HCl})]$ 。

- (1) 将反应设计成原电池；并写出电极反应；
- (2) 若 $p(\text{H}_2) = 101.3 \text{ kPa}$, $m(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/kg}$ 时，测得电池电动势与温度成线性关系，截距为 0.0694 V，斜率为 $1.881 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ ，计算 25 °C 时该反应的 ΔG , ΔS , ΔH ；
- (3) 设 25 °C 时，德拜公式中的 $A = 0.509$ ，气体活度可用分压代替，求电池反应的 K_a 。

(二)、在 25 °C 时，一溶液含 $a=1$ 的 Fe^{2+} ，电流密度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下， H_2 在 Fe 上的超电势 $\eta(\text{H}_2) = 0.40 \text{ V}$ ，试计算溶液的 pH 值最低为多少时，Fe 方可析出？已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$ 。

(三)、(1) 试画出用三电极法测量极化曲线的基本线路，并加以必要的说明。(2) 在 NaOH、KCl 和 H_2SO_4 溶液中，分别应选用具有什么组成的参比电极。

7、(15 分) 25 °C 时，反应 $\text{A} = \text{B} + \text{C}$ 的速率常数为 $4.46 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ 。温度提高 10 °C 时，反应速率提高一倍，计算：

- (1) 该反应在 25 °C 时的半衰期；
- (2) 25 °C 时，初浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 经 50 分后，浓度为多少？
- (3) 反应的活化能。(15 分)

8、(10 分) (1) BET 吸附理论与 Langmuir 吸附理论的主要区别是什么？(2) 由 BET 公式：

$$\frac{p}{V(p^* - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p^*}$$

说明在什么条件下 Langmuir 吸附公式与 BET 公式相一致。(10 分)

9、(15 分) 在石灰窑中欲使石灰石以一定的速率分解， CO_2 的分压力应不低于 101.325 kPa，试计算石灰窑至少维持多少度？设定 $\sum \nu_B C_p = 0$ ，并已知下列数据(298 K)

| | CaCO ₃ (s) | CaO(s) | CO ₂ (g) |
|---|-----------------------|----------|---------------------|
| $\Delta_f H_m^\ominus$ (298 K) / kJ-- mol ⁻¹ | - 1206.87 | - 635.55 | - 393.51 |
| $\Delta_f G_m^\ominus$ (298 K) / kJ-- mol ⁻¹ | - 1128.76 | - 604.17 | - 394.38 |

昆明理工大学 2007 年硕士生招生入学考试试题

10、(10 分) 反应 $A(g) + B(g) = Y(g) + 3Z(g)$

$$\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.90 \times 10^5 - 63.4 (T/\text{K}) \ln (T/\text{K}) + 34.6 \times 10^{-3} (T/\text{K})^2 - 2.98 \times 10^{-6} (T/\text{K})^3 + 193(T/\text{K})$$

(1) 求该反应的标准平衡常数与温度的关系式;

(2) 温度为 1 000 K, 平衡总压力为 200 kPa, 开始只有 A(g) 和 B(g) 且初始分压 $p_{A,0} = p_{B,0}$ 的条件下, A(g) 的平衡转化率为多少? ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)

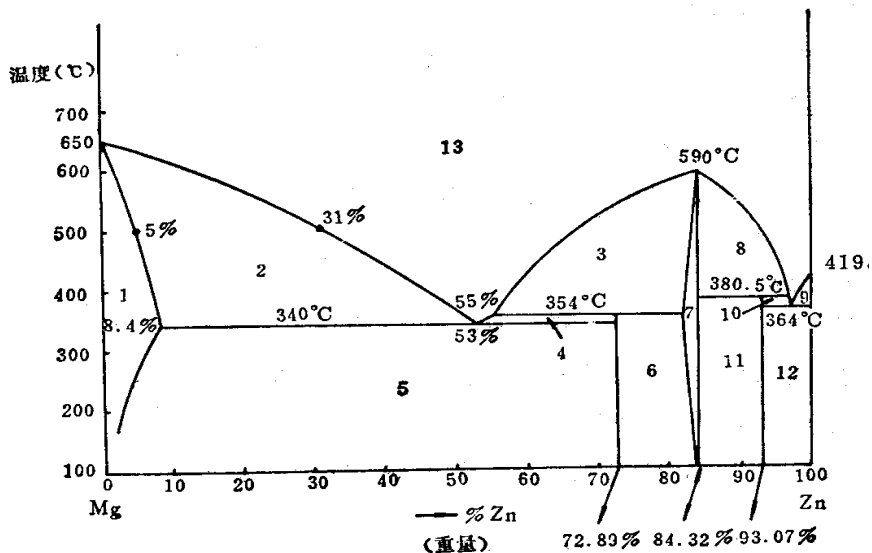
11、(20 分)

根据 Mg-Zn 相图回答:

(1) 求化合物的最简分子式, 并说明它们是稳定或不稳定化合物。

(2) 指出各相区存在的相 (按图中编号在考卷中列出)。

(3) 含有 20% Zn 的合金熔体 100 克冷却至 500°C 时, 有哪几个相平衡共存? 各个相的组成如何? 各个相 Mg 重量为多少? 已知 Mg 的原子量为 24.3, Zn 的原子量为 65.4.



计算时可能用到的常数: $R = 8.3124 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6.023 \times 10^{23}$.