

北京科技大学

2008 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 3 页)

适用专业: 分析化学、无机化学、有机化学、物理化学

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 101325Pa. E^\ominus 表示标准电动势等。

一、选择题 (共 5 题 15 分)

1. 3 分

下述说法中哪一种正确?

()

- (A) 增加压力一定有利于液体变为固体
- (B) 增加压力一定不利于液体变为固体
- (C) 增加压力不一定有利于液体变为固体
- (D) 增加压力与液体变为固体无关

2. 3 分

两只各装有 1 kg 水的烧杯, 一只溶有 0.01 mol 蔗糖, 另一只溶有 0.01 mol NaCl, 按同样速度降温冷却, 则: ()

- (A) 溶有蔗糖的杯子先结冰
- (B) 两杯同时结冰
- (C) 溶有 NaCl 的杯子先结冰
- (D) 视外压而定

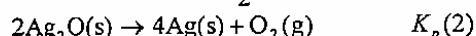
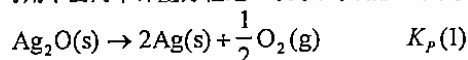
3. 3 分

过饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为: ()

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

4. 3 分

Ag_2O 分解可用下面两个计量方程之一表示, 其相应的平衡常数也一并列出:



设气相为理想气体, 且已知反应是吸热的, 试判断下列结论哪个是正确的: ()

- (A) $K_p(2) = K_p(1)$ (B) $K_p(2) = K_p(1)$
- (C) $K_p(2)$ 随温度的升高而增大 (D) O_2 气的平衡压力与计量方程的写法无关

5. 3 分

质量摩尔浓度凝固点降低常数 K_f , 其值决定于: ()

- (A) 溶剂的本性 (B) 溶质的本性
- (C) 溶液的浓度 (D) 温度

二、填空题 (共 10 题 30 分)

6. 5 分

在通常情况下, 体系内部如含有_____相, 则称为多相体系。在整个_____体系中, 相与相之间没有任何限制条件, 在它们之间可以有_____、_____和_____, 也就是说, 每个相是互相敞开的。

No: 62)-2

7. 2 分
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_____。当硅胶吸水达到饱和时,自由水分子的化学势_____吸附在硅胶表面水分子的化学势。
8. 3 分
所谓热力学概率就是_____的微观状态数。状态的数学概率等于_____除以_____。
9. 4 分
 ^{60}Co 广泛用于癌症治疗, 其半衰期为 5.26 a (年), 则其蜕变速率常数为: _____, 某医院购得该同位素 20 mg, 10 a 后剩余 _____ mg。
10. 2 分
单原子理想气体的 $C_{V,m} = (3/2)R$, $[(\partial T/\partial S)_p] / [(\partial T/\partial S)_V]$ 等于_____。
11. 2 分
反应 $A \longrightarrow B$, 对 A 而言为二级反应, $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$ 分别代表反应物 A 消耗掉 50% 和 75% 所需时间, 其值比为_____。
12. 4 分
对于多组分体系:
(1) $(\partial \mu_B / \partial T)_{p,n} =$ _____;
(2) $(\partial S_{B,m} / \partial p)_{T,n} + (\partial V_{B,m} / \partial T)_{p,n} =$ _____;
式中 $S_{B,m}$, $V_{B,m}$ 是组分 B 的偏摩尔熵, 偏摩尔体积。
13. 4 分
 $2A + B = 2C$ 已知反应某一瞬间, $r_A = 12.72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 则
 $r_B =$ _____, $r_C =$ _____。
14. 2 分
某气体的状态方程为 $p = f(V)T$, $f(V)$ 仅为体积的函数, 等温下该气体的熵随体积的增加而_____。(填增加, 减少, 不变)
15. 2 分
正反应是放热的对峙反应在一定转化率 x 时, 存在一最宜温度, 此时反应速率 r 与温度 T 的关系 $(\partial r / \partial T)_x =$ _____。
- 三、计算题 (共 8 题 80 分)
16. 10 分
 $\text{CHCl}_3(\text{g})$ 在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式, 在 298 K 时当 $\text{CHCl}_3(\text{g})$ 的压力为 5.2 kPa 及 13.5 kPa 时, 平衡吸附量分别为 $0.0692 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $0.0826 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (已换算成标准状态), 求:
(1) CHCl_3 在活性炭上的吸附系数 a ;
(2) 活性炭的饱和容量 G_∞ ;
(3) 若 CHCl_3 分子的截面积 $A_c = 32 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 求活性炭的比表面积。
17. 10 分
已知 N_2O_5 分解反应的历程如下:
① $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{NO}_2 + \text{NO}_3$
② $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{k_2} \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$ 慢
③ $\text{NO} + \text{NO}_3 \xrightarrow{k_3} 2\text{NO}_2$
试写出该反应的 (a) 计量方程式
(b) 速率方程式
(c) 表观活化能与基元反应活化能的关系式

10: 60-3

18. 10 分

试由下面数据计算反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 1000 K 时的平衡常数 K_p^\ominus 。

已知

		$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\{(G_m^\ominus(T) - H_{0,m}^\ominus)/T\}/\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$	1000 K	-197.9	-137.0	-203.5
$(H_m^\ominus(T) - H_{0,m}^\ominus)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	298 K	8.669	8.468	9.920
$\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	298 K			-46.10

19. 10 分

0.5 mol 氮气(理想气体)经下列三步可逆变化回复到原态:

A) 从 $2p^\ominus, 5\text{ dm}^3$ 在恒温 T_1 下压缩至 1 dm^3

B) 恒压可逆膨胀至 5 dm^3 , 同时温度 T_1 变至 T_2

C) 恒容下冷却至始态 $T_1, 2p^\ominus, 5\text{ dm}^3$

试计算: (1) T_1, T_2 ;

(2) 途径 2 变化中各步的 $\Delta U, Q, W, \Delta H$;

(3) 经此循环的 $\Delta U, \Delta H, Q, W$ 。

20. 10 分 (3848)

298 K 时, 某一导电池中充以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液 (其 $k = 0.14114\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), 其电阻为 $525\text{ }\Omega$, 若在导电池内充以 $0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液时, 电阻为 $2030\text{ }\Omega$ 。

(甲) 求该 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液的解离度;

(乙) 若该导电池充以纯水, 电阻应为若干?

已知这时纯水的电导率为 $2\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, $\lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 1.98\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) = 73.4\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

21. 10 分

设葡萄糖在人体血液中和尿中的质量摩尔浓度分别为 5.50×10^{-3} 和 $5.50\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 若 1 mol 葡萄糖从尿中转移到血液中, 肾脏至少需作功多少 (设体温为 $36.8\text{ }^\circ\text{C}$)?

22. 10 分

计算 1 mol $\text{Br}_2(\text{s})$ 从熔点 $7.32\text{ }^\circ\text{C}$ 变到沸点 $61.55\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Br}_2(\text{g})$ 的熵增。已知 $\text{Br}_2(\text{l})$ 的比热为 $0.448\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 熔化热为 $67.71\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 汽化热为 $182.80\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, Br_2 的摩尔质量为 $159.8\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

23. 10 分

一个可逆电动势为 1.07 V 的原电池, 在恒温槽中恒温至 293 K , 当此电池短路时 (即直接发生化学反应, 不作电功) 有 1000 C 的电量通过, 假定电池中发生的反应与可逆放电时的反应相同, 试求此电池和恒温槽为体系时总的熵变。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变化, 还需何种数据?

四、问答题 (共 2 题 15 分)

24. 10 分

试求 $\text{NiO}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 呈平衡的体系中的组分数和自由度。

25. 5 分

锌-空气电池的优点是比能量较高, 可以在较大的电流下工作而电压仍保持平稳, 而且价廉。写出此电池 $\text{Zn} | 30\% \text{ KOH} | \text{活性 C}$ 的电极反应, 并回答是否为蓄电池。

五、证明题 10 分

26. 对只做膨胀功的封闭体系, 求证: $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$