

# 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: 804 试题名称: 物理化学 A (共 5 页)

适用专业: 材料学、材料科学与工程、材料物理与化学、材料加工工程

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 考试用具: 直尺、计算器;

③ 统考生回答第一题、第二题、第三题中 1, 3-8;

单考生回答第一题、第二题、第三题中的 1(1-2), 2, 4, 5(1-2), 6(1-2), 7, 8(1-3)。

### 一、选择题 (20 分, 每小题仅有一个正确答案)

1. 现有 1 mol 理想气体, 始态体积为  $25 \text{ dm}^3$ , 终态体积为  $100 \text{ dm}^3$ , 始态和终态的温度均为  $100 \text{ K}$ 。在下列三个过程中, 哪个过程理想气体所做的功最多?

- (A) 向真空膨胀
- (B) 在外压恒定为终态的压力下膨胀
- (C) 先在外压恒定下膨胀到体积为  $50 \text{ dm}^3$ , 再在外压力等于  $100 \text{ dm}^3$  时气体的平衡压力下膨胀
- (D) 可逆膨胀

2.  $298 \text{ K}$  时, 1 mol 理想气体等温膨胀, 压力从  $1000 \text{ kPa}$  变到  $100 \text{ kPa}$ , 则该过程  $\Delta G$  的数值为多少?

- (A)  $5.70 \text{ kJ}$
- (B)  $-5.70 \text{ kJ}$
- (C)  $4.52 \text{ kJ}$
- (D)  $-4.52 \text{ kJ}$

3. 下列说法中何者不正确\_\_\_\_\_?

- (A) 自发过程一定是不可逆的
- (B) 自然界中存在温度降低, 但熵值增加的过程
- (C) 系统达平衡时熵值最大, 自由能最小
- (D) 非理想气体做卡诺循环后,  $\Delta U=0$

4. 设有理想气体反应  $A(g) + B(g) = C(g)$ , 在温度  $T$ 、体积  $V$  的容器中, 三个组分的分压分别为  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$  时达到平衡。如果在  $T$ 、 $V$  恒定时, 注入  $n_d$  摩尔的惰性组分  $D(g)$ , 则平衡将如何变化

- (A) 向右移动
- (B) 向左移动
- (C) 不移动
- (D) 不能确定

5. 定温下两种液体物质经混合后形成理想液态混合物, 则该混合过程的热力学性质变化如何?

- (A)  $\Delta_{\text{mix}} V=0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H=0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S>0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G<0$ ;
- (B)  $\Delta_{\text{mix}} V<0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H<0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S<0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G=0$ ;
- (C)  $\Delta_{\text{mix}} V>0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H>0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S=0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G=0$ ;
- (D)  $\Delta_{\text{mix}} V>0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H>0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S<0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G>0$ 。

6. 在通常情况下, 对于二组分物系, 能平衡共存的最多相为多少?  
(A) 1  
(B) 2  
(C) 3  
(D) 4
7. 设浓度为  $m$  的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中, 正、负离子的活度系数分别为  $\gamma_+$  和  $\gamma_-$ , 则平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  等于多少?  
(A)  $(108)^{1/5}m$   
(B)  $(\gamma_+^2\gamma_-^3)^{1/5}m$   
(C)  $(\gamma_+^2\gamma_-^3)^{1/5}$   
(D)  $(\gamma_+^3\gamma_-^2)^{1/5}$
8. 下列涉及溶液表面吸附的说法中正确的是哪个?  
(A) 饱和溶液的表面不会发生吸附现象  
(B) 在定温下的稀溶液中, 当表面张力不随浓度变化时, 浓度增大, 吸附量不变  
(C) 溶液表面发生吸附后表面自由能增加  
(D) 溶质的表面张力一定小于溶剂的表面张力
9. 已知某溶液反应  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^+$  的速率方程为  $v = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$ , 以下关于反应总级数  $n$  的选项哪个正确?  
(A)  $n = 1$   
(B)  $n = 2$   
(C)  $n = 3$   
(D) 无  $n$  可言
10. 基元反应:  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$  的反应分子数表示该基元反应为哪种?  
(A) 单分子反应  
(B) 双分子反应  
(C) 三分子反应  
(D) 四分子反应

## 二. 填空题 (30 分)

1. 化学反应在温度  $T$  时的摩尔反应熵变  $\Delta_r S_m$  用该化学反应在该温度  $T$  时的摩尔反应焓变  $\Delta_r H_m$  除以温度  $T$  求得。(填写可以、不可以)
2. 已知下列反应在 298 K 时的标准摩尔反应焓变分别为:  
(1)  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_r H_m^\ominus(1) = -870.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
(2)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta_r H_m^\ominus(2) = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
(3)  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_r H_m^\ominus(3) = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
则反应(4)  $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$  在 298 K 时的标准摩尔反应焓变为\_\_\_\_\_。
3. 将 100 克  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  和 500 克的  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分别放入抽真空、同容积的 A 容器和 B 容器中, 且与同一定温热源相接触, 达到化学平衡时  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  都部分分解为  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ 。若该过程中固体体积可以忽略, 则 A 容器与 B 容器中  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的分解率相比较, 二者关系是\_\_\_\_\_ (填写 A 大、B 大或相等)

4. 偏微商  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$  偏摩尔量吗? (填写是、不是)
5. 已知 25°C 时,  $\varphi_{\text{标准}} = 0.2412\text{V}$ , 则电池反应  $\text{Pt}, \text{H}_2 (p=101.3\text{kPa}) | \text{HCl} (a_{\text{H}^+}=0.1) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}$  的电池电动势  $E/\text{V} =$  \_\_\_\_\_。
6. 离子的极限摩尔电导率  $\Lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\infty$  及  $\Lambda_{\text{Br}^-}^\infty$  分别为  $59.4 \times 10^{-4}$  与  $78.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\Lambda_{\text{CaBr}_2}^\infty =$  \_\_\_\_\_  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
7. 在某恒定温度下向预先抽空的容器中充入等摩尔比的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$ , 达平衡时, 系统中有如下反应存在:  
 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , 该平衡系统的独立组分数=\_\_\_\_\_, 相数=\_\_\_\_\_, 自由度=\_\_\_\_\_。
8. 通常液体的表面张力是指某液体与其\_\_\_\_\_相接触, 或者与\_\_\_\_\_相接触时的界面张力。
9. 一定  $T, p$  下气体在固体表面发生物理吸附过程的  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 0。 (填>、<、= 或无法判断)。
10. 对基元反应  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ , 若将其反应速率方程写为下列形式,  
 $-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$ ;  $-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A c_B$ ;  $\frac{dc_C}{dt} = k_C c_A c_B$ ; 则  $k_A, k_B, k_C$  间的关系应为\_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (100 分)

#### 1. (14 分, 单考生只作(1)和(2)题)

已知物质 A 的正常沸点为 353 K, 摩尔蒸发焓为  $30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 现将 353K、101325 Pa 下的 1 摩尔液态 A 向真空等温蒸发为同温同压的 A 蒸汽 (设为理想气体)。

- (1) 计算该过程 A 吸收的热量和做的功;
- (2) 求过程体系的  $\Delta G$  和  $\Delta S$ ;
- (3) 求环境的熵变;
- (4) 可以使用何种判据判断过程的 (不) 可逆性质?

#### 2. (15 分, 仅限单考生)

已知 25°C 时, 苯蒸气和液态苯的标准摩尔生成焓 ( $\Delta_f H_B^\ominus$ ) 分别为  $82.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $48.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 101325 Pa 下苯的沸点是 80.1°C。若 25°C 时甲烷溶在苯中, 平衡组成  $x(\text{CH}_4) = 0.0043$  时, 则与其平衡的气相中,  $\text{CH}_4$  的分压力为 245 kPa。试计算:

- (1) 25°C 时, 当  $x(\text{CH}_4) = 0.01$  时的甲烷苯溶液的蒸气总压力;
- (2) 与上述溶液成平衡的气相组成。

3. (15 分, 仅限统考生)

假设物质 A、B、Y 和 Z 在 0~1000 K 时均为理想气体, 对反应  $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons Y(g) + 4Z(g)$ , 已知有关数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298\text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
A (g)	-74.84	186.0	3
B (g)	-241.84	188.0	14
Y (g)	-393.42	214.0	11
Z (g)	0	130.0	5

试计算说明: 当该反应体系中 A、B、Y 和 Z 的摩尔分数分别为 0.3、0.2、0.3 和 0.2, 温度为 800 K, 压力为 0.1 MPa 时, 反应可能进行的方向。

4. (14 分)

100 °C 时, 纯 A 及纯 B 的饱和蒸气压分别为  $1.933 \times 10^5 \text{ Pa}$  及  $0.666 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。假定以某种配比混合液体 A 和液体 B 形成理想液态混合物, 在外压力为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  的条件下, 加热该混合物到 100 °C 时液体开始沸腾。试计算说明:

- (1) 100 °C 沸腾时该液态混合物的液相组成;
- (2) 该液态混合物 100 °C 开始沸腾时形成第一个气泡的组成。

5. (15 分, 单考生只做 (1)、(2) 题)

已知在 25 °C 时的各标准电极电势:

$$E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}, E^\ominus(\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}) = 0.2224 \text{ V}, E^\ominus(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) = 1.3580 \text{ V}.$$

- (1) 写出电池  $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^-(\text{aq}) || \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$  的电极反应和电池反应;
- (2) 选择所给数据, 计算 AgCl 的溶度积常数  $K_{sp}$ ;
- (3) 若 (1) 中电池的温度系数  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.42 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求该电池放电时的可逆热  $Q_{r,m}$ ;

6. (15 分, 单考生只做 (1)、(2) 题)

恒容下某液相反应在温度  $T$  时为一级反应。已知初始反应速率  $v_0 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1 小时后的反应速率为  $3.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试求:

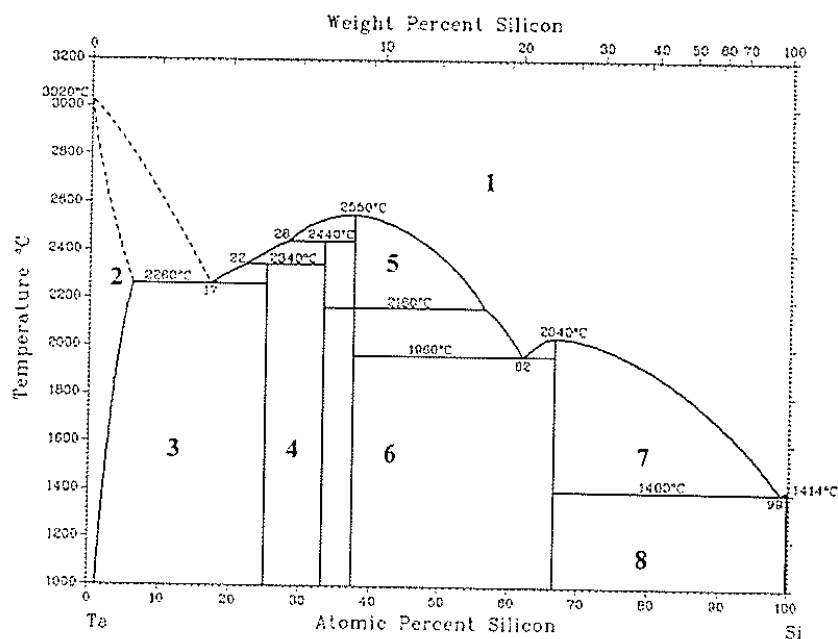
- (1) 速率系数  $k_T = ?$
- (2) 反应的半衰期  $t_{1/2} = ?$
- (3) 初始浓度  $c_0 = ?$

7. (12 分)

采用泡压法测定丁醇水溶液的表面张力。20℃时，实测丁醇水溶液最大泡压力为 0.4217 kPa，使用相同直径的毛细管测得水的最大泡压力为 0.5472 kPa，已知 20℃时水的表面张力为  $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，请计算丁醇水溶液的表面张力。

8. (15 分，单考生只做 (1)、(2)、(3) 题)

下图为 Ta-Si 恒压凝固态相图 (温度-组成图)。实验测定 Ta 的硅化物有  $\text{Ta}_3\text{Si}$ 、 $\text{Ta}_2\text{Si}$ 、 $\text{Ta}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ ，其中某一种硅化物具有两种不同晶型。请根据相图，回答以下问题。



- (1) 请分别指出 Ta 与 Si 的熔点是多少？
- (2) 请在相图上标注 Ta 的所有硅化物；
- (3) 请指出相图中 1-8 区域所代表的相态；
- (4) 请写出在 1960 °C、2340 °C 时水平线段上平衡物相反应；
- (5) 画出含 Si 50% (mol) 体系的步冷曲线，并注明每段上的自由度。