

北 京 科 技 大 学

2009 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 3 页)

适用专业: 材料科学与工程

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 $1p^\theta = 101325 Pa$ 。

一、选择题 (21 分, 每小题仅有一个正确答案)

1. 下列说法中哪个不是偏摩尔量的特点?

- (A) 偏摩尔量是系统的状态函数
- (B) 偏摩尔量的数值可正可负
- (C) 偏摩尔量是系统的容量性质
- (D) 当系统的温度、压力或浓度变化时, 偏摩尔量就会发生变化

2. 若 $N_2(g)$ 和 $CO_2(g)$ 都视为理想气体, 在等温等压下, $1\text{mol } N_2(g)$ 和 $2\text{mol } CO_2(g)$ 混合后不发生变化的一组热力学性质是

- (A) U, H, V
- (B) G, H, V
- (C) S, U, G
- (D) A, H, S

3. 物理化学中所指的自发过程的基本特征是

- (A) 系统能够对外界作功
- (B) 过程进行时不需要外界作功
- (C) 过程发生后, 系统和环境不可能同时恢复原态
- (D) 系统和环境间一定有功和热的交换

4. 反应 $A \longrightarrow 2B$ 在温度 T 时的速率方程为 $d[B]/dt = k_B[A]$, 则此反应的半衰期为

- (A) $\ln 2 / k_B$
- (B) $2k_B \ln 2$
- (C) $k_B \ln 2$
- (D) $2\ln 2 / k_B$

5. 把细长不渗水的两张白纸互相靠近(距离为 d), 平行地浮在水面上, 用玻璃棒轻轻地在两纸中间滴一滴肥皂液, 两纸间的距离将

- (A) 增大
- (B) 减小
- (C) 不变
- (D) (A)、(B)、(C)都有可能

6. 浓度为 m 的 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 正、负离子的活度系数分别为 γ_+ 和 γ_- , 则平均活度系数 γ_\pm 等于

- (A) $(\gamma_+^2 \gamma_-^3)^{1/5}$
- (B) $(\gamma_+^3 \gamma_-^2)^{1/5}$
- (C) $(\gamma_+^2 \gamma_-^3)^{1/5} m$
- (D) $(108)^{1/5} m$

7. 碳酸钠与水可组成下列几种水合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。问在 100 kPa 下, 与 Na_2CO_3 的水溶液和冰共存的含水盐最多可以有 _____ 种?

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

二、填空题 (20 分)

1. 在 -3°C 时冰的饱和蒸气压为 0.4753 kPa, -3°C 时过冷水的饱和蒸气压为 0.4931 kPa, 那么 -3°C 、101325 Pa 下, 1 mol 过冷水与冰的化学势差是 _____。(4 分)
2. 1 mol 单原子分子理想气体从 298.15 K、200.0 kPa 经历等温可逆膨胀, 使体积增加到原来的 2 倍, 求此过程的 $Q=$ _____、 $W=$ _____、 $\Delta U=$ _____、 $\Delta H=$ _____、 $\Delta S=$ _____、 $\Delta A=$ _____、 $\Delta G=$ _____。(10 分)
3. 反应活化能 $E_a = 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应温度从 300 K 升高到 310 K 时, 速率系数 k 增加 _____ 倍。(3 分)
4. 室温时, 水在一根粗细均匀的玻璃毛细管中, 将上升到高度 h , 如将毛细管折断至 $h/2$ 处, 水将沿壁升至 _____ 处, 此时管中水面的曲率半径将 _____。(3 分)

三、证明题 (12 分)

试从热力学基本方程出发, 证明理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ 。

四、计算题 (97 分)

1. (15 分)

PCl_5 的分解反应为: $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

在 250°C 、101325 Pa 下, 反应达平衡后测得平衡混合物的密度为 $2.695 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。假设气体均视为理想气体, PCl_5 的摩尔质量为 208.2 g/mol 。试计算:

- (1) PCl_5 的解离度 α ;
- (2) 该分解反应以分压表示的平衡常数 K_p ;
- (3) 该反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 。

2. (12 分)

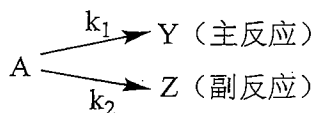
298 K 时, 一种相对分子质量为 120 的液体在水中的溶解度为 $0.012 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水。设水在此液体中不溶解, 试计算 298 K 时该液体在水的饱和溶液中的活度系数 (设以纯液体为标准态, 水的摩尔质量取 18 g/mol)。

3. (16 分)

已知硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (液态) 在正常沸点 483 K 时的摩尔蒸发焓为 $40.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试通过对 1 mol 液态硝基苯在 483 K、130 kPa 定温定压下完全汽化过程的 ΔG 的求算, 判断该定温定压下的汽化过程能否自发进行?

4. (14 分)

下列平行反应, 主、副反应都是一级反应:



$$\text{已知 } \lg(k_1 / \text{s}^{-1}) = -\frac{2000}{T/\text{K}} + 4.00; \lg(k_2 / \text{s}^{-1}) = -\frac{4000}{T/\text{K}} + 8.00$$

(1) 若开始时只有 A, 且 $c_{\text{A},0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 计算 400 K 时, 经过 10 s, A 的转化率为多少? Y 和 Z 的浓度各为多少?

(2) 用具体计算说明, 该反应在 500 K 进行时, 是否比 400 K 时更为有利?

5. (10 分)

在 298.15 K, 球形小水滴的蒸气压是平面水蒸气压的 2.7 倍, 求液滴半径。若纯水蒸气压是平面饱和水蒸气压的 2.7 倍 时才能凝聚出上述大小的液滴, 求每滴水中含 H_2O 分子数目?

已知此时纯水的表面张力 σ 为 $7.197 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 密度为 $0.99707 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

6. (14 分)

已知常压下 Hg 的冰点为 -39°C , Tl 的冰点为 303°C , Tl_2Hg_5 的冰点为 15°C 。将 Tl 加入 Hg 中, 使 Hg 冰点降低, 低共熔点为 -60°C , 此时 Tl 含量为 8% (质量分数, 下同), Tl 与 Tl_2Hg_5 形成低共熔点为 0.4°C , 此时 Tl 含量为 41%。(Hg 的原子量 200.1, Tl 的原子量 204.4)

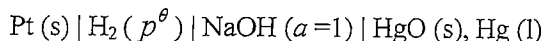
(1) 试画出常压下 Hg-Tl 相图;

(2) 有一含 Tl 35%、Hg 65% 的混合物, 加热至 300°C , 然后逐渐冷却, 说明冷却至 -80°C 过程中的相变化。

7. (16 分)

由下列数据计算 $\text{HgO}(\text{s})$ 在 298.15 K 时的分解压。

(1) 下述电池的 $E^\theta = 0.9265 \text{ V}$



(2) 298.15 K, p^θ 时, $\text{H}_2(p^\theta) + \text{O}_2(p^\theta) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反应的 $\Delta_r H_m^\theta = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 298.15 K, 下列各物质的标准摩尔熵值为

物质	$\text{H}_2(p^\theta)$	$\text{O}_2(p^\theta)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	130.59	205.30	69.94