



北化第一校友社区

北化人论坛 www.bucter.com

北京化工大学历年考研真题

物理化学

北化人论坛

2010. 11. 30

此版本真题由北化人论坛倾情奉献，感谢长剑挥阴霾, maldini3milan, miffy 提供纸版及扫描。

仅供考研学子作复习交流使用，请勿挪作他用。

任何手写/勾涂答案不保证正确，如有疑问请访问北化人论坛-考研交流版发帖咨询。

恭祝所有 BUCTers 金榜题名！

北京化工大学
2010 年攻读硕士学位研究生入学考试
物理化学试题

注意事项

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试卷上均不给分。
2. 答题时可不抄题, 但必须写清题号。
3. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红笔或铅笔均不给分。
4. $p^\ominus=100\text{kPa}\approx 101.325\text{ kPa}$ 。

一、选择题(30 分)

1. 由理想气体状态方程 $pV_m=RT$ 作为模型进行压力、体积修正可得到真实气体状态方程。若某气体的压力修正值为 a , 体积修正值为 b , 且 a 、 b 均大于零, 则下列修正后的真实气体状态方程正确的是_____。
A. $(p+a)(V_m+b)=RT$ B. $(p+a)(V_m-b)=RT$
C. $(p-a)(V_m+b)=RT$ D. $(p-a)(V_m-b)=RT$
2. 在 25°C 下, 环丙烷 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus = -2091.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则气态环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus =$ ____。
(已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
A. $-53.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $-1412.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ C. $53.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $1412.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3. 通过改变温度测定了不同温度 T 时无水乙醇液体的饱和蒸汽压 p 的数据, 以 $\ln p \sim \frac{1}{T}$ 作图得到一条斜率为 -5122 K 的直线, 则无水乙醇液体的摩尔蒸发焓为____。(摩尔蒸发焓视为常数)
A. $42.59\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $-42.59\times 10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ C. $-42.59\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $42.59\times 10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
4. 已知某真实气体的状态方程遵循 $p(V_m-b)=RT$, b 为大于零的常数。则____。
A. 该气体的焓只与温度有关而热力学能不只与温度有关
B. 该气体的热力学能只与温度有关而焓不只与温度有关
C. 该气体的热力学能和焓均只与温度有关
D. 该气体的热力学能和焓均不只与温度有关
5. 由 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 五种物质组成的平衡系统, 独立组分数 C 为____。
A. 1 B. 2 C. 3 D. 4
6. 挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中形成理想稀溶液, 在温度 T 时达气液平衡。若气相中 A 的组成为 $y_A=0.89$, 液相中 B 的组成为 $x_B=0.15$, 则溶质 B 的亨利常数 $k_{x,B}=$ ____。(已知该温度下纯 A 的饱和蒸汽压为 50.0 kPa)
A. 42.5 kPa B. 50.0 kPa C. 47.8 kPa D. 35.0 kPa
7. 由 A、B 二组分形成液态混合物系统, 达成气-液平衡时, 对拉乌尔定律均产生一般正偏差, 则 p_A ____ $p_A^*x_A$, $\Delta_{\text{mix}}V$ ____0。
A. $>$, $>$ B. $>$, $<$ C. $<$, $>$ D. $<$, $<$

8. 在一定温度下, 分解反应 $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$ 达解离平衡, AB 的解离度为 α 。若使 α 增加应采取的措施是_____。

- A. 保持压力不变, 通入惰性气体使体积增加一倍
- B. 保持体积不变, 通入惰性气体使压力增加一倍
- C. 保持体积不变, 通入 $B(g)$ 使压力增加一倍
- D. 增加压力使体积缩小一倍

9. 在 $AgNO_3$ 溶液与过量 KI 溶液反应制得的 AgI 溶胶中加入电解质溶液使 AgI 溶胶聚沉, 下列电解质中聚沉能力最强的是_____。

- A. $La(NO_3)_3$
- B. $Mg(NO_3)_2$
- C. NaI
- D. Na_2SO_4

10. 恒温、恒容下, 某化学反应的反应热为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的活化能 E _____。

- A. $=100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. $>100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C. $<100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. 以上都不对

11. 能润湿毛细管的液体在毛细管中上升的高度反比于_____。

- A. 空气的压力
- B. 液体的表面张力
- C. 毛细管半径
- D. 液体的粘度

12. 在 (NUV) 确定的系统中, 已知 L_2 的振动特征温度 $\theta_v = 307 \text{ K}$, 则 25°C 时分布在相邻两个振动能级上的分子数之比 $n(v+1) : n(v) =$ _____。

- A. 0.379
- B. 2.801
- C. 2.640
- D. 0.357

13. 某化学反应的速率常数为 $4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 若反应物浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则反应的半衰期 $t_{1/2} =$ _____。

- A. 15 min
- B. 216 min
- C. 30 min.
- D. 1.08 min.

14. 已知 $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right) = 59.50 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$, $\Lambda_m^\infty(Cl^-) = 76.34 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$, 则

$\Lambda_m^\infty(CaCl_2) =$ _____ $\times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$ 。

- A. 135.84
- B. 271.68
- C. 212.18
- D. 195.34

15. 若气体在固体表面发生单分子吸附, 随着气体压力的不断增大, 固体表面的吸附量_____。

- A. 持续增加
- B. 保持不变
- C. 趋于饱和
- D. 不能确定

二. 简答题(25 分)

1. 在 373.15 K , 101.325 kPa 条件下, 1 mol 液态水可逆变为 1 mol 水蒸气, 该过程的 ΔG _____ 0 (填 $<$ 、 $>$ 或 $=$); 若该变化过程为向真空蒸发至相同终态, 则 ΔG _____ 0 (填 $<$ 、 $>$ 或 $=$), 并说明原因。

2. 已知 $CO_2(g)$ 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 1.07 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$,

$C_{p,m} = 36.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 推出该气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = ?$

3. 何为偏摩尔量? 举例说明它和化学势之间的区别。

4. 简述测定电极极化曲线的方法, 并用简图表示电流密度与电极超电势的关系。

5. 由实验得到了某化学反应的不同时间的反应物浓度 ($c_A \sim t$), 简述一种确定反应级数 n 的方法。

三. 综合题

1. (20 分)

1mol 双原子理想气体进行如下过程:

- ①由 $T_1=298.15\text{ K}$ 、 $V_1=24.46\text{ dm}^3$ 的状态 A, 经绝热可逆膨胀到 $p_2=50.66\text{ kPa}$ 的状态 B;
- ②由状态 B 恒压变温到 $T_3=298.15\text{ K}$ 的状态 C;
- ③由 $T_1=298.15\text{ K}$ 、 $V_1=24.46\text{ dm}^3$ 的状态 A, 经节流膨胀到 $p_4=50.66\text{ kPa}$ 的状态 D;

计算:

- (1) A→B 过程的 W , ΔU , ΔH , ΔS 系统;
- (2) B→C 过程的 ΔU , ΔH , ΔS 系统;
- (3) A→D 过程的 ΔU , ΔH , ΔS 系统, ΔS 环境, ΔS 隔离, 由计算结果说明该过程进行的方向。

2. (13 分)

有气相反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, 已知 298 K 时该反应的 $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = -0.0567\text{ K}^{-1}$,

$$\Delta_r S_m^\ominus = -44.93\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- (1) 计算该反应 298 K 时 $\Delta_r H_m^\ominus$, $K^\ominus(298\text{ K})$;
- (2) 设反应的摩尔反应焓变不随温度变化, 求 500 K 时的 $K^\ominus(500\text{ K})$;
- (3) 若开始时在反应器中放入 0.5 mol 的 $A(g)$, 计算 500 K 时达平衡时求转化率 α 。

3. (12 分)

采用沸点仪实验装置进行实验, 获得 A、B 二组分气—液平衡时沸点 T 与气相, 液相组成数据如下:

T/K	溶液 1		溶液 2	
	气相组成 y_B	液相组成 x_B	气相组成 y_B	液相组成 x_B
81	—	—	1	1
78	0	0	0.85	0.97
75	0.1	0.02	0.76	0.95
72	0.2	0.04	0.68	0.93
70	0.26	0.08	0.65	0.92
68	0.31	0.12	0.62	0.91
65	0.38	0.2	0.57	0.85
63	0.48	0.48	0.48	0.48

- (1) 根据实验数据绘出该 A、B 二组分系统气—液平衡相图的示意图, 指出气相线和液相线, 并标明各相区的稳定相态和自由度;
- (2) 根据相图分析该二组分系统对拉乌尔定律产生的偏差情况;
- (3) 温度为 $T=70.0^\circ\text{C}$ 时, 若溶液的总组成为 $x=0.85$, 总物质量为 $n=10\text{ mol}$, 指出平衡时气、液相的组成, 并计算该系统中 $n_B(g)$ 和 $n_B(l)$;
- (4) 将总组成为 $x=0.85$ 的溶液通过单塔蒸馏, 问塔顶、塔底蒸出物为何?

4. (20分)

有电池: $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(\text{aq}, b)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg(l)}$, 其中 b 为 ZnCl_2 的质量摩尔浓度。

(1) 写出电极反应、电池反应及电池电动势 E 的能斯特方程式;

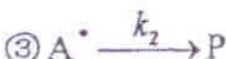
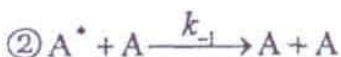
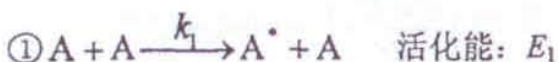
(2) 在 298 K 条件下, 若 $b=0.002 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时该电池的电动势 $E=1.2582 \text{ V}$, 计算 ZnCl_2 的平均质量摩尔浓度 b_{\pm} 及平均活度系数 γ_{\pm} ;

(3) 计算在 298 K 时电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 。(已知: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763 \text{ V}$, $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus = 0.268 \text{ V}$);

(4) 已知电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 192.973 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算该电池标准电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 。

5. (15分)

某气相反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ 的反应机理如下:



(1) 用稳态近似法导出生成 P 的速率方程 $\frac{dc_P}{dt}$;

(2) 讨论当 $k_1 c_A \gg k_2$ 及 $k_1 c_A \ll k_2$ 时反应的级数;

(3) 由 2 中结果讨论如何测定反应 $\textcircled{1}$ 的活化能 E_1 , 并写出其表达式。

6. (8分)

(1) 已知 293 K 时界面张力 (γ) 数据如下: $\gamma_{\text{汞}}=0.4865 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\gamma_{\text{乙醇}}=0.02239 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\gamma_{\text{汞-乙醇}}=0.3890 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 用界面张力之间的关系说明乙醇在汞表面能铺展。

(2) 若将一滴直径为 1 mm 汞滴放入乙醇中, 计算恒温恒压条件下该过程的表面功 (假设过程中汞滴为球形)。

7. (7分)

在 (UVN) 确定的系统中, 已知粒子各种运动形式的配分函数为:

$$\text{平动配分函数 } q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V, \quad \text{转动配分函数 } q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}, \quad \text{振动配分函数 } q_v = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}.$$

(1) 用 q_{tr} 、 q_r 、 q_v 表示 q , 并写出 q 与热力学能 U 的关系式。(忽略电子运动及核运动)

(2) 利用 (1) 中的关系式计算 $T=298 \text{ K}$ 时单原子理想气体的热力学能 U 。