



北化第一校友社区

北化人论坛 [www.bucter.com](http://www.bucter.com)

# 北京化工大学历年考研真题

## 物理化学

北化人论坛

2010.09.30

此版本真题由北化人论坛倾情奉献，感谢北化人论坛网友

{ ǎǎǎ ǎǎǎ } 提供纸质版本。

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ǑǑǑ^!•金榜题名!

# 北京化工大学

## 2009 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(40 分)

1. 一封闭绝热的刚性反应器内发生一燃烧反应，使系统温度升高，则刚性反应器内系统的热力学能变化 $\Delta U$ \_\_\_\_\_。  
A.  $< 0$                       B.  $> 0$                       C.  $= 0$                       D. 不能确定  
*Q=0*
2. 选择下述正确的结论：  
A. 理想气体恒容且  $W=0$  的过程  $\Delta H = n \int_1^2 nC_{V,m} dT$   
B. 理想气体恒压且  $W=0$  的过程  $\Delta U = n \int_1^2 C_{p,m} dT$   
C. 理想气体恒压且  $W=0$  的过程  $\Delta U = n \int_1^2 C_{p,m} dT + p(\Delta V)$   
D. 理想气体恒容且  $W=0$  的过程  $\Delta H = n \int_1^2 nC_{V,m} dT + V(\Delta p)$
3. 下列各式中只适用于理想气体的有\_\_\_\_\_。  
A.  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$   *$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$*                       B.  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  *不可用，只适用于*  
C.  $pV^\gamma = \text{常数}$  ( $\gamma$  为任意数) *只适用于理想气体*                      D.  $W = -p(\text{外})\Delta V$
4.  $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的化学势为  $\mu^{\text{l}}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的化学势为  $\mu^{\text{g}}$ , 二者的关系是\_\_\_\_\_。  
A.  $\mu^{\text{l}} > \mu^{\text{g}}$                       B.  $\mu^{\text{l}} = \mu^{\text{g}}$                       C.  $\mu^{\text{l}} < \mu^{\text{g}}$                       D. 没有确定关系
5. 苯和甲苯能形成理想液态混合物，在  $20^\circ\text{C}$  时，当  $1\text{mol}$  苯和  $1\text{mol}$  甲苯混合时，该过程的  $\Delta_{\text{mix}}G$ \_\_\_\_\_。  
A.  $= 0$                       B.  $> 0$                       C.  $< 0$                       D. 不能确定
6. 对于组成恒定的系统，下列偏导数小于零的是\_\_\_\_\_。  
A.  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$                       B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial \phi}\right)_T$                       C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$                       D.  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

7. 二组分液相完全互溶系统的相图中, 对恒沸混合物的描写, 下列不正确的是\_\_\_\_\_。
- A. 其沸点随外压的改变而改变  
B. 恒沸混合物的组成随压力的改变而改变  
C. 平衡时, 气相和液相的组成相同  
D. 与化合物一样, 具有确定的组成
8. 在统计热力学中, 分子能量零点的选择对下列物理量不产生影响的是\_\_\_\_\_。
- A.  $U$                       B.  $H$                       C.  $S$                       D.  $G$   $X = X - X_0$
9. 某化学反应其反应物消耗  $3/4$  所需时间是其消耗  $1/2$  所需时间的 2 倍, 其反应级数为\_\_\_\_\_。
- A. 零级                      B. 一级                      C. 二级                      D. 三级
10. 对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , 温度一定时由纯 A 开始反应, 下列说法不正确的是\_\_\_\_\_。
- A. 平衡时  $k_1 = k_{-1}$   $\gamma_1 = \gamma_2$                       B. 开始时 A 的消耗速率最快  
C.  $k_1/k_{-1}$  为定值                      D. 反应的净速率为正、逆反应的速率之差
11. 将干净的毛细管分别插入纯水及含有某物质的水溶液中, 毛细管中液体上升的高度分别为  $h_1$ 、 $h_2$ , 若  $h_1 > h_2$ , 则该物质在水溶液中发生\_\_\_\_\_。
- A. 不吸附  $\gamma_1 < \gamma_2$                       B. 负吸附                      C. 正吸附                      D. 不能确定
12. 对  $b = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 其平均质量摩尔浓度  $b_{\pm} =$ \_\_\_\_\_。
- A.  $1.78 \times 10^{-4}$                       B.  $2.28 \times 10^{-3}$                       C.  $4 \times 10^{-3}$                       D.  $3.175 \times 10^{-3}$
13. 胶体系统中, 下列对  $\zeta$  电势的描述不正确的是\_\_\_\_\_。
- A. 滑动面与本体溶液间的电势差  
B. 少量外加电解质可对  $\zeta$  电势产生显著影响  
C. 当双电层被压缩至溶剂化层时,  $\zeta$  电势为零  
D.  $\zeta$  电势的绝对值大于其热力学电势
14. 某反应的反应机理为:  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ,  $B + C \xrightarrow{k_2} D$ , 则 B 的浓度随时间的变化率
- $\frac{dc_B}{dt} =$ \_\_\_\_\_。
- A.  $k_1c_A - k_2c_Bc_C$                       B.  $k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_Bc_C$   
C.  $-k_1c_A + k_{-1}c_B + k_2c_Bc_C$                       D.  $k_1c_A - k_{-1}c_B + k_2c_Bc_C$
15. 分子运动的各配分函数中与压力有关的是\_\_\_\_\_。
- A. 电子配分函数                      B. 平动配分函数                      C. 转动配分函数                      D. 振动配分函数
16. 某反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当有催化剂存在时其转化率\_\_\_\_\_。
- A. =25%                      B. <25%                      C. >25%                      D. 不能确定
17. 下列系统属于定域子系统的是\_\_\_\_\_。
- A. 真实气体                      B. 理想气体                      C. 理想液态混合物                      D. 晶体
18. 用氧弹量热计测量物质燃烧热的实验中, 雷诺曲线是用来校正\_\_\_\_\_所产生的误差。
- A. 搅拌所产生的热效应                      B. 物质的不完全燃烧  
C. 系统与环境间的热交换                      D. 以上全部

19. 298K 时, 已知  $E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}=0.34 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}=0.52 \text{ V}$ , 则  $E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}=$  \_\_\_\_\_。  
 A. -0.16 V      B. 0.16 V      C. 0.18 V      D. -0.18 V

20. 多孔硅胶具有吸水性能, 当硅胶吸水后其表面吉布斯函数将 \_\_\_\_\_。  
 A. 减少      B. 增加      C. 不变      D. 无法比较

二. 填空题(30分)

1. 1 mol 单原子理想气体, 从 273 K 及 200 kPa 的初态经  $pT=\text{常数}$  的可逆途径压缩到 400 kPa 的终态, 终态温度  $T_2=$  \_\_\_\_\_ K, 该过程的  $\Delta H=$  \_\_\_\_\_ J。

2. 某物质 A 和 B 对拉乌尔产生偏差, 今有一个液相组成为  $x_B=0.26$  的系统, 在 101.325kPa, 317.5K 下达成气液平衡。实验测得  $y_B=0.38$ 。若在该温度下  $p_B^*=94.92\text{kPa}$ , 则在该系统中 B 的活度系数  $\gamma_B=$  \_\_\_\_\_。  
 $y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{\gamma_B x_B p_B^*}{p} \Rightarrow \gamma_B = \frac{y_B p}{x_B p_B^*}$

3. 在一定  $T, p$  下, 反应  $\text{A}(\text{g}) = \text{Y}(\text{g}) + \text{Z}(\text{g})$ , 达平衡时解离度为  $\alpha_1$ , 当加入惰性气体而保持  $T, p$  不变时, 解离度为  $\alpha_2$ , 则  $\alpha_2$  \_\_\_\_\_  $\alpha_1$ 。(填“大于”、“小于”、“等于”)

4. AB 二组分系统的  $T-x$  平衡相图中, 当系统组成为  $x_B=0.3$  时加热到 80°C 时气相组成和液相组成分别为 0.2 和 0.35; 若当系统组成为  $x_B=0.65$  时加热到 85°C 时气相组成和液相组成分别为 0.75 和 0.55, 该系统对拉乌尔定律产生 \_\_\_\_\_ 偏差。(填“一般正”, “一般负”, “最大正”, “最大负”)

5. 电解时若增大电流密度, 阳极电极电势将 \_\_\_\_\_, 阴极电极电势将 \_\_\_\_\_。(填“增大”、“减小”、“不变”)

6. 下列电解质对  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶的聚沉值分别为  $\text{KCl}$  ( $49.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ),  $\text{MgSO}_4$  ( $0.81 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ),  $\text{AlCl}_3$  ( $0.093 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), 则在电泳实验中  $\text{As}_2\text{S}_3$  的胶粒向 \_\_\_\_\_ 移动。(填“正极”、“负极”)

7. 将  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  溶液  $0.012 \text{ dm}^3$  与  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液  $10 \text{ dm}^3$  混合制备  $\text{AgCl}$  溶胶, 其胶团结构为 \_\_\_\_\_。

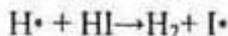
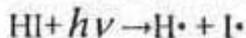
8. 光化学反应初级过程的反应速率决定于 \_\_\_\_\_。

9. 在使用沸点仪测定二组分气液平衡相图的实验中, 为准确测定液体的沸点, 温度计应放置的位置是 \_\_\_\_\_。

10. 直径为  $1 \times 10^{-2} \text{ m}$  的球形肥皂泡所受的附加压力为 \_\_\_\_\_ Pa。(已知肥皂泡的表面张力为  $0.025 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ )  
 $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$

11. 298K 时, 苯在活性炭上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 当苯蒸汽为 40Pa 时, 覆盖度  $\theta=0.05$ , 当  $\theta=0.5$  时苯蒸汽的蒸汽压力为 \_\_\_\_\_ Pa。  
 $\frac{k_1 p_{0,1}(1-\theta)}{k_1 p_{0,1}(1-\theta) + k_2} = \frac{k_1 \theta}{k_1 + k_2 \theta}$

12. 已知 HI 的光解反应机理为:



则该反应的量子效率  $\phi =$  \_\_\_\_\_

三. 综合题(80分)

1. (20分)

1 mol 某气体遵从状态方程  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$ , 其中  $a$  为常数。

(1) 证明该气体  $\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T$  .

(2) 若 1mol 该气体从  $(p_1, V_1, T_1)$  经恒温可逆膨胀至  $V_2$ , 导出过程的  $W, \Delta U, Q, \Delta G$  的表达式.

(3) 若 1mol 该气体从  $(p_1, V_1, T_1)$  经过节流膨胀至  $p_2, V_2, T_2$ , 求过程的  $Q, \Delta H, W$ , 并根据推导结果讨论该气体经过节流膨胀后温度上升还是下降?

2. (15 分)

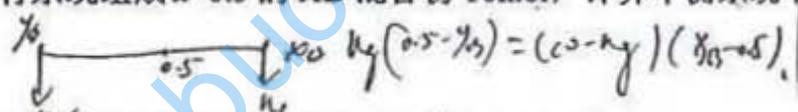
A, B 可以形成理想液态混合物. 已知 90°C 时 B 的饱和蒸汽压为 40kPa, A 的正常沸点为 60°C, 摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  为 8214 J·mol<sup>-1</sup>.

(1) 求 90°C 时的  $p_A^*$ ?  $\rightarrow$  对 A 应用:  $\ln \frac{p_A^*}{p_A^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$  (2分)

(2) 90°C 时当  $p(\text{总})=70\text{kPa}$  时液相组成  $x_B$  和气相组成  $y_B$  分别为多少?

(2) 根据以上数据画出该系统的  $p-x_B$  草图, 并标明各区域的稳定相态;

(3) 90°C, 当  $p(\text{总})=70\text{kPa}$  时, 有系统组成  $x=0.5$  的 AB 混合物 10mol, 计算平衡系统中液相和气相的物质质量  $m_l, n_g$ .



3. (20 分)

25°C 时, 已知电池:  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{HCl}(b=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$

该电池的温度系数  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2.40 \times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 当发生 1mol 电子反应时, 该电池反应的

$\Delta_r H_m = 40.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  HCl 溶液的平均活度系数  $\gamma_{\pm} = 0.7340$ .

(1) 写出上述电池的电极反应式及电池反应式;

(2) 计算 25°C 时上述电池的电动势  $E$  及  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  的标准电极电势  $E^{\ominus}_{\text{AgCl} | \text{Ag}}$ ;

(3) 设计电池, 求 25°C 时  $\text{AgCl}$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ . (已知  $E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = 0.7991 \text{ V}$ )

4. (15 分)

某气相反应  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$  为二级反应, 反应活化能  $E_a = 250.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 反应开始时系统中只有  $\text{A}(\text{g})$ , 其初始压力为 40kPa, 1200K 时测得反应的半衰期为 228s. 若使反应在 1300K 时进行, 试计算:

(1) 反应的速率常数  $k_p$ .

(2) 反应进行 100s 时系统的总压力.

5. (10 分)

(1)  $\text{N}_2$  分子的转动特征温度为  $\Theta_r = 2.68 \text{ K}$ , 试计算 300K 时  $\text{N}_2$  的转动配分函数  $q_r$  及摩尔转动热力学能  $U_{r,m}$ 、摩尔转动熵  $S_{r,m}$ .

(2) 将水蒸汽冷却会形成微小液滴. 已知 25°C 时形成半径为  $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  液滴时其蒸气压为平面液体饱和蒸气压的 2 倍, 试计算水的表面张力.

大正偏差: 蒸气压对理想情况为正偏差, 但在某一组成范围内, 混合物  
 (Y<sub>A</sub>>1) 的蒸气压比理想情况大, 物理化学卷和蒸气压还大.  
 北京化工大学历年考研真题  
 大负偏差: 蒸气压对理想情况为负偏差, 但在某一组成范围内, 混合物  
 (Y<sub>A</sub><1) 的蒸气压比理想情况小, 物理化学卷和蒸气压还小.  
 北京化工大学  
 2008 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。

$$Y_A = \frac{p_A}{p_A^*} = x_A \gamma_A$$

$$Y_B = \frac{p_B}{p_B^*} = x_B \gamma_B$$

### 选择题 (30分)

1. 恒温时实验测定了某气体一系列低压下的  $p$  和  $V_m$  值, 若欲用外推法求取摩尔气体常数  $R$  的标准值, 应作的图是:
  - A.  $p \sim V_m$  图;
  - B.  $pV_m \sim p$  图;
  - C.  $V_m \sim T$  图;
  - D. 无法作图。
2. 某气相分子数增加的放热化学反应在绝热钢瓶中进行, 则:
  - A.  $Q>0, W>0, \Delta U>0, \Delta H>0$ ;
  - B.  $Q=0, W<0, \Delta U<0, \Delta H<0$ ;
  - C.  $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H>0$ ;
  - D.  $Q<0, W>0, \Delta U=0, \Delta H>0$ 。
3. 理想气体在绝热可逆过程中  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$  的值等于:
  - A.  $\frac{V}{R}$ ;
  - B.  $\frac{V}{nR}$ ;
  - C.  $\frac{V}{C_V}$ ;
  - D.  $\frac{V}{C_p}$ 。

4. 已知在 318K 时丙酮(A)的蒸汽压  $p_A^* = 43.06 \text{ kPa}$ 。今有丙酮(A)—三氯甲烷(B)二组元液态混合物, 在该温度下达气液平衡时, 液相中三氯甲烷(B)的摩尔分数为  $x_B = 0.30$  时, 气相中丙酮(A)的蒸汽压  $p_A = 26.77 \text{ kPa}$ , 若以纯液体为标准态, 则此液态混合物:
- A. 丙酮(A)对拉乌尔定律呈负偏差 ( $\gamma_A < 1$ );
  - B. 为理想液态混合物;
  - C. 丙酮(A)对拉乌尔定律呈正偏差 ( $\gamma_A > 1$ );
  - D. 无法确定。

5. 在温度  $T$  时, 某化学反应的  $\Delta_r H_m^\circ < 0, \Delta_r S_m^\circ > 0$ , 在该温度下, 该反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  应是:
- A.  $K^\ominus > 1$ , 且随着温度升高而增加;
  - B.  $K^\ominus > 1$ , 且随着温度升高而减小;
  - C.  $K^\ominus < 1$ , 且随着温度升高而增加;
  - D.  $K^\ominus < 1$ , 且随着温度升高而减小。

6. 在一抽空的容器中放入过量的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ , 加热至某温度时发生下述反应并达到平衡:
- $$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- 则上述平衡系统的组分数  $C$  和自由度  $F$  为:
- A.  $C=3, F=2$ ;
  - B.  $C=2, F=1$ ;
  - C.  $C=1, F=0$ ;
  - D.  $C=1, F=1$ 。

第 1 页 共 4 页

$$C = 3 - 1 - 0 = 2$$

$$F = C + P - 1 = 2 + 1 - 1 = 2$$

7. 298K 时, 某纯液体 A 的蒸汽压为  $p_A^*$ , 化学势为  $\mu_A^*$ , 已知在 100kPa 下 A 的凝固点为  $T_f^*$ 。若在纯溶剂 A(l) 中加入少许 B (非挥发性溶质, 且与 A 不形成固态溶液) 形成稀溶液时, 该溶液中组元 A 的上述三个物理量分别为  $p_A, \mu_A, T_f$ , 则在该温度下, 下列关系正确的是:

- A.  $p_A^* > p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* > T_f$ ;      B.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$ ;     D  
 C.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$ ;      D.  $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$ 。

8. 下列各系统属于(独立)离域系统的是:

- A. 理想气体;  B. 理想液态混合物;     A  
 C. 实际气体;     D. 绝对零度下的晶体。

9. 用铜电极电解  $\text{CuCl}_2$  ( $a=1$ ) 的水溶液, 若不考虑超电势, 在阳极上将会发生什么反应, 已知  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34\text{V}$ , 则  $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 。  B

- A. 析出氧气;     B. 铜电极溶解;     C. 析出 Cu;     D. 析出氯气。

10. 某一反应在 300K 时由初始浓度  $C_0$  开始反应, 当完成 20% 时需时 12.6min, 在 340K 时由同一初始浓度  $C_0$  开始反应, 当完成 20% 时需时 3.20min, 该反应两温度下反应速率常数之比  $k_{300\text{K}}/k_{340\text{K}}$  为:  C

- A. 0.8824;     B. 3.9375;     C. 0.2539;     D. 1.1333。

11. 加直流电场于胶体溶液, 向某一电极做定向移动的是:  D

- A. 胶核;     B. 紧密层;     C. 胶团;     D. 胶粒。

12. 某溶液与玻璃的接触角  $\theta < 90^\circ$ , 将玻璃毛细管下端插入该溶液中, 平衡时管内液面呈\_\_\_形, 管中液面\_\_\_管外液面。

- A. 凹, 高于;     B. 凹, 低于;     C. 凸, 高于;     D. 凸, 低于。     A

13. 采用氧弹实验装置测萘的燃烧热的实验中, 用雷诺曲线温度校正法确定反应系统温度变化  $\Delta T$ , 若称取 m 克萘可以使燃烧反应后系统中 3000ml 水升温  $2^\circ\text{C}$ , 为使反应过程中热量损失最小, 当室温为  $25^\circ\text{C}$  时, 反应初始水温配制的温度最好为:

- A.  $25^\circ\text{C}$ ;     B.  $24^\circ\text{C}$ ;      C.  $23^\circ\text{C}$ ;     D.  $26^\circ\text{C}$ 。

14. 采用沸点仪实验装置测定二组分系统气液平衡相图, 用水银温度计测量气液平衡时的温度, 实验装置中水银温度计的水银球的放置为:

- A. 放在气相部分;      B. 放在溶液中;  
 C. 放在气相液相各一半;     D. 没有要求。

二、(29 分)

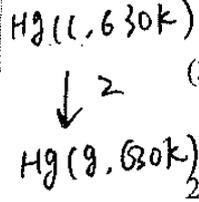
1. 某气体的状态方程为:  $p(V_m - b) = RT$  (式中  $b > 0$  的常数)

$$pV_m = pb + RT$$

(1) 导出此气体的压缩因子 Z 的表达式为:  $Z = 1 + \frac{bp}{RT}$ ;      $Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pb + RT}{RT} = 1 + \frac{bp}{RT}$

(2) 证明该气体在等温下, 压缩因子 Z 随气体压力的增加而增加;

北京化工大学历年考研真题  
 $W_2 = -P^{\ominus}(\Delta V) = -P^{\ominus}V_{g2} = +P^{\ominus} \times V_{22} = -P^{\ominus} \frac{nRT_2}{P^{\ominus}} = 630 \times (-8.315)$



(3) 证明该气体的焦-汤系数  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$

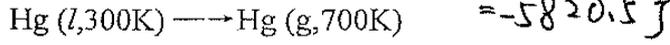
物理化学  
 $V_2 = \frac{nRT_2}{P^{\ominus}} \quad V_3 = \frac{nRT_3}{P^{\ominus}}$

$W_3 = -P^{\ominus}(V_3 - V_2) = -P^{\ominus} \left( \frac{nRT_3 - nRT_2}{P^{\ominus}} \right)$

2. 汞在 100kPa 时的沸点为 630K。已知在该条件下,  $\Delta_{vap}H_m^{\ominus} = 64.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $= -nR(T_3 - T_2)$

$C_{p,m}(Hg, l) = 28.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(Hg, g) = 20.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且不随温度变化。  
 $= -8.315$   
 $= -5820.5$

试求 1mol 汞恒压  $P^{\ominus}$  下, 发生下列过程的  $W$ ,  $\Delta S$ 。  $\therefore W = W_1 + W_2 + W_3$



设  $V_m(l) \ll V_m(g)$ , 且 Hg(g) 可视为理想气体。

三. (18分)

过程为恒压, 则  $\Delta S_1 = nC_{p,m}(l) \ln \frac{T_2}{T_1} = 28.0 \times 1 \ln \frac{630}{300} = 20.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

已知下列三个反应在 298.15K 达到平衡, 气相中水的分压为:  $\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{64.9 \times 10^3 \text{ J}}{630} = 103.0$

| 序号 | 反应   | $\frac{P}{\text{kPa}}$ | $T$   |
|----|--|------------------------|---|
| 1  | $\text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons$                     | 0.107                  | 630   |
| 2  | $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow$ | 0.747                  | $\Delta S_3 = nC_{p,m}(g) \ln \frac{T_2}{T_1}$  |
| 3  | $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftarrow$ | 1.040                  | $= 20.8 \times 1 \ln \frac{630}{298.15} = 2.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |

有反应  $\text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

1. 求上述反应在 298.15K 时标准平衡常数  $K^{\ominus}$  和  $\Delta_r G_m^{\ominus}$ :  $\Delta S = 125.98 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 20.8 \times 1 \ln \frac{630}{298.15} = 2.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2. 已知 298.15K 水的饱和蒸汽压为  $p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3.173 \text{ kPa}$ , 求该反应能否有从左向右自动进行的趋势?  
 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = -8.315 \times 298.15 \times \ln(1.548 \times 10^{-11}) = -63.876 \text{ kJ}$

3. 298K 时若气相中的水蒸汽压  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  处于  $0.747 \text{ kPa} < p_{\text{H}_2\text{O}} < 1.040 \text{ kPa}$  时, 在上述 3 个可选的反应中系统能稳定存在的物质是什么?  
 $J_p = \left(\frac{3.173}{100}\right)^{-5} = 3.109 \times 10^7 < K^{\ominus}$   
 所以能自左向右进行

四. (15分)

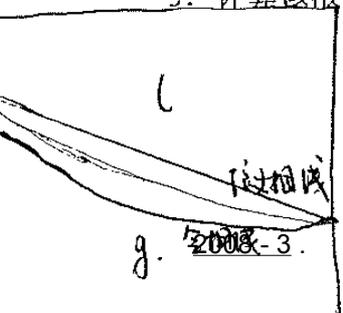


已知  $\text{CCl}_4(\text{A})$  的蒸汽压方程为:

$\ln \left(\frac{P}{\text{Pa}}\right) = -\frac{3637.1}{T/\text{K}} + C$

该物质 100kPa 下沸点为 350K, 若  $\text{CCl}_4(\text{A})$  与  $\text{SnCl}_4(\text{B})$  组成理想液态混合物, 在 100kPa 下有某浓度下的理想液态混合物, 加热到 373.15K 时开始沸腾, 已知 373.15K 时  $\text{SnCl}_4(\text{B})$  的饱和蒸汽压为  $p_B^* = 66.66 \text{ kPa}$ 。  
 $\ln p = -\frac{3637.1}{T} + C$  则  $\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} = 3637.1$   
 $\Delta_{vap}H_m = 30.24 \text{ kJ}$

- 计算  $\text{CCl}_4(\text{A})$  的摩尔汽化热  $\Delta_{vap}H_m$  和摩尔气化熵  $\Delta_{vap}S_m$ ;  $\Delta_{vap}S_m = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T} = \frac{30.24 \times 10^3}{350} = 86.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 绘出此二元液态混合物系统在 373.15K 的蒸汽压~组成图 ( $p-x$  示意图), 请在图上注明气相线、液相线;
- 计算该液态混合物在 373.15K 沸腾时液相组成和第一个气泡的组成。



$P_{\Sigma} = P_A + P_B = 100 \text{ kPa}$

$P_A = P_A^* \cdot x_A \quad \text{即 } 100 \text{ kPa} = 190.54(x_A) + 66.66(1-x_A)$

北化人论坛: www.bucter.com 倾情奉献  $x_A = 0.269$   $x_B = 0.731$

五. (20分)

已知电池:  $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(b) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ . 设电池中氢气服从状态方程:

$$pV_m = RT + \alpha p$$

式中  $\alpha = 1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , (与  $T, p$  无关的常数). 电池中两极氢气的压力:  $p_1 = 20p^\ominus$ ,  $p_2 = p^\ominus$ .

1. 写出电极反应和电池反应式;

2. 导出在某温度下, 发生  $\xi = 1 \text{ mol}$  反应时:  $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$

3. 当  $T = 298 \text{ K}$  时, 求出该电池的  $\Delta_r G_m, \Delta_r S_m, E$ .

六. (20分)

某气相恒容反应:  $aA(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ , 反应速率方程遵从  $-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^n$ ,

已知反应物反应掉 50% 时所经历的时间与初始浓度  $C_{A0}$  成反比. 当  $967 \text{ K}$  时, 若 A 的初始分压  $p_{A,0} = 39.20 \text{ kPa}$  时, 反应掉 50% 的时间为  $1520 \text{ s}$ . 而在  $1030 \text{ K}$  时, 若 A 的初始压力

$p_{A,0} = 48.00 \text{ kPa}$  时, 反应掉 90% 时需时  $1906 \text{ s}$ .

1. 试求此反应的反应级数; *反应级数为 2.*

2. 计算  $967 \text{ K}, 1030 \text{ K}$  时速率常数  $k_1, k_2$ ;

3. 计算反应的表观活化能.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{1030} - \frac{1}{967} \right)$$

已知  $(N, U, V)$  确定的系统粒子的平动配分函数为:  $q_{tr} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

$$E_a = 8.55 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

试推出单原子理想气体的摩尔热力学能  $U_m = \frac{3}{2} RT$

2. 已知肥皂泡的表面张力  $\gamma$  与肥皂泡的浓度关系式为:  $\gamma = \gamma_0 - AC$

式中  $\gamma_0$  为  $298 \text{ K}$  时纯水的表面张力为:  $0.0718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $A$  为常数.

1. 若此溶液的表面吸附遵从 Gibbs 等温式, 导出表面过剩量与表面张力的关系式为:

$$\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT};$$

由 Gibbs 方程

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

2. 当  $298.15 \text{ K}$  时该溶液的表面过剩量  $\Gamma = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  时, 计算该溶液的表面张力.

$$4.33 \times 10^{-6} = \frac{0.0718 - \gamma}{8.315 \times 298.15}$$

第 4 页 共 4 页

# 北京化工大学

2007 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。

### (30分) 一、选择题

1. 对封闭系统，当过程的始态和终态确定后，下列各项中不能确定的值是：  
 A.  $Q$       B.  $Q+W$       C.  $W$  (当  $Q=0$  时)      D.  $Q$  (当  $W=0$  时)

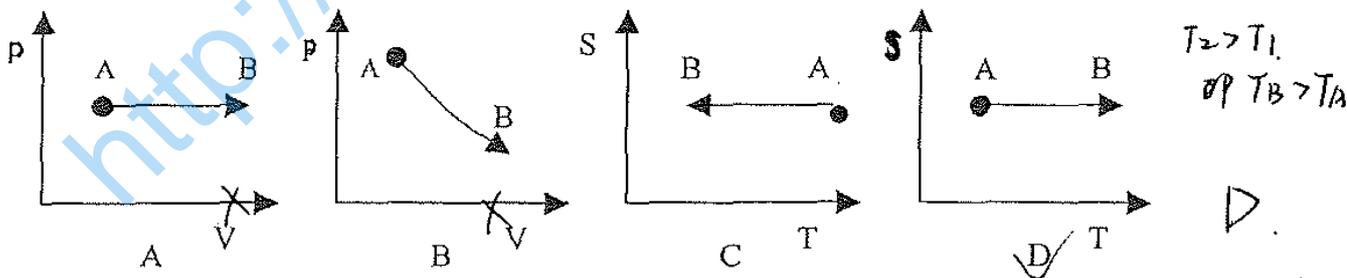
2. 戊烷的标准摩尔燃烧焓为  $-3520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓分别为  $-395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则戊烷的标准摩尔生成焓为：  
 $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 A.  $2839 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $-171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       C.  $171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $-2839 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 计算： $5 \times (-395) + 6 \times (-286) + 3 = -171 \text{ kJ/mol}$

3. 有反应： $2\text{CuBr}_2(\text{s}) = 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$

已知 487K 时溴化铜  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  的分解压力为 4.60kPa，则此温度下上述反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ ：  
 $K^\ominus = \left(\frac{4.6}{100}\right)^1 = 0.046$

- A. 4.60      B. 460      C. 0.046      D. 0.46

4. 某理想气体经绝热可逆压缩 (A→B)，下列正确的图形是：  
 $Q=0, \Delta U=W > 0, \Delta T > 0$



5. 有反应： $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  当  $\text{H}_2$  因反应而消耗了 0.50mol 时，

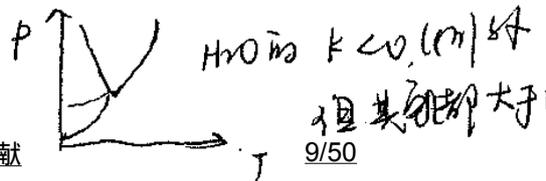
反应进度  $\xi$  为：

- A. 0.25mol      B. 0.50mol      C. 1.0mol      D. 4.0mol

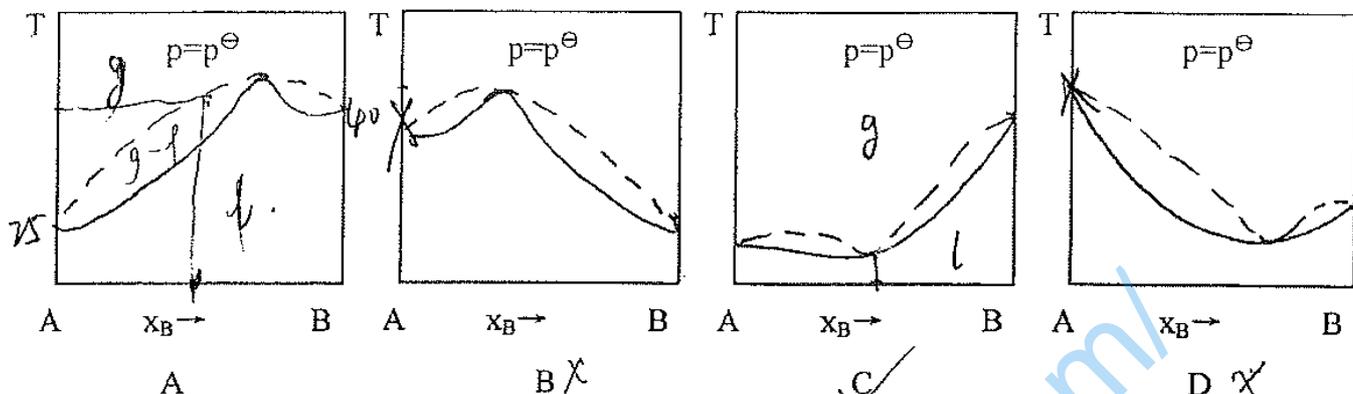
(6) 单组分系统相图中，固液平衡线的斜率  $\frac{dp}{dT}$  的值应为：

- A. 大于零      B. 不确定      C. 小于零      D. 等于零

第 1 页 共 4 页



7. 温度为 T 时, A(l) 和 B(l) 的饱和蒸汽压分别为 25.0 kPa 和 40.0 kPa。在该温度下 A(l) 和 B(l) 完全互溶, 当汽液平衡时, 液相组成  $x_A=0.50$  时, 气相中  $p_A=15.0 \text{ kPa}$ , 则此二组分系统在常压下的沸点~组成图应是下列中哪一个:  $P_A = P_A^* \cdot \gamma$   
 $< 25 \text{ kPa}$



8.  $A_2(g)$  在催化剂上发生分解反应, 某温度下, 测定初始压力和半衰期的数据如下:

|                          |      |      |     |  |
|--------------------------|------|------|-----|--|
| $P_{A_2,0} / \text{kPa}$ | 28.0 | 14.0 | 7.0 | $\rightarrow$ 一级 $t_{1/2} = \frac{1.93}{k}$        |
| $t_{1/2} / \text{min}$   | 2.0  | 4.0  | 8.0 | $\rightarrow$ 二级 $t_{1/2} = \frac{1}{k P_{A_2,0}}$ |

则该催化剂反应为:

- A. 零级      B. 三级      C. 一级      D. 二级

9. CO 与  $N_2$  的分子质量 m 相同, 若忽略 CO 和  $N_2$  分子的振动运动对熵的贡献的差别, 则 CO 和  $N_2$  的标准摩尔熵的大小关系为: A

- A.  $S_m^\theta(\text{CO}) > S_m^\theta(\text{N}_2)$       B.  $S_m^\theta(\text{CO}) < S_m^\theta(\text{N}_2)$   
C.  $S_m^\theta(\text{CO}) = S_m^\theta(\text{N}_2)$       D. 不确定

10. 在 298K 时, 平面水面上水的饱和蒸汽压为 3.168 kPa, 在相同温度下, 若小水滴半径为 3nm, 此时, 水的饱和蒸汽压是该温度下平面液体和蒸汽压的倍数为: (已知: 此温度下水的表面张力  $\gamma=0.072 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 水的密度为  $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

- A. 0.348      B. 1.417      C. 3.168      D. 0.706

11. 温度 T 时, 浓度均为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的 NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是: C

- A. NaCl      B.  $\text{CaCl}_2$       C.  $\text{LaCl}_3$       D. 都相同

12. 由 2 mol A 和 2 mol B 形成理想液态混合物,  $p_A^* = 90 \text{ kPa}$ ,  $p_B^* = 30 \text{ kPa}$ . 则气相摩尔分数之比  $y_A:y_B$  为: D

- A. 8:1      B. 4:1      C. 6:1      D. 3:1

13. 憎液溶胶与大分子溶液主要性质上的区别在于:

有界面      无界面  
不稳定      稳定

第 2 页共 4 页

$$P_A = P_A^* \cdot x_A = P_{\text{总}} \cdot y_A$$

$$P_B = P_B^* \cdot x_B = P_{\text{总}} \cdot y_B$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^*}{P_B^*} = \frac{3}{1}$$

✓ A. 是热力学上的不稳定系统

B. 有渗透压

C. 扩散慢

D. 有电泳现象

14. 氨基甲酸铵的分解反应为:



等压计 (示意图见右图) A 管中装入氨基甲酸铵, 将等压计 C 管连接到抽气系统和测压系统, 反应开始要排 A 管上方空气, 然后调节抽气或放气三通阀使 BC 液面持平, 这时测压计测得  $p_s$  即为氨基甲酸铵上方压力  $p$ 。若  $p$  测得值偏大, 说明系统:

A. 没达到平衡

C. 两种可能都有

B

✓ B. 空气没排干净

D. 其他原因

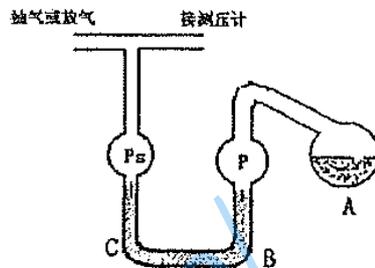
15. 测定蔗糖水解反应速率常数用物理法在线测定浓度, 所用物理仪器是:

A. 电导仪

B. 折光仪

✓ C. 旋光仪

D. pH 计



(30分) 二、1mol 单原子理想气体沿 ABCA 经历一个循环过程: 从状态 A 到 B 经历恒压过程, B 到 C 经历恒容过程, C 回到 A 经历恒温可逆过程。

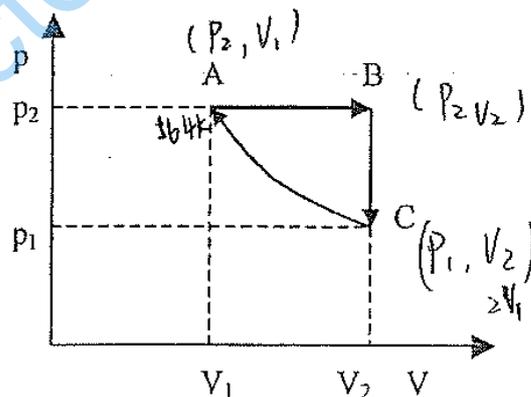
已知:  $T_A=546\text{K}$ ,  $p_2=2p_1$ ,  $V_2=2V_1$ 。试求:

(1) AB 过程的  $Q$ ,  $\Delta S$ ;

(2) BC 过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ;

(3) CA 过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ;

(4) A→B→C→A 整个循环过程的  $W$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ 。



$$W > 0 \\ Q < 0$$

(25分) 三、有反应  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) = \text{CuSO}_4(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$

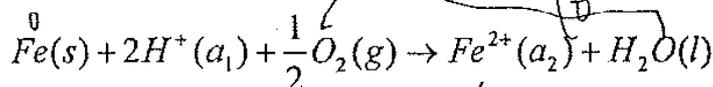
该反应的标准平衡常数在 298K 和 323K 时分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$ 。

(1) 求 298K 达平衡时系统的组分数、相数和自由度;

(2) 298K 时, 将  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$  暴露在水蒸汽压为  $2 \times 10^3 \text{ Pa}$  的空气中, 用计算结果判断是否会发生上述脱水反应?

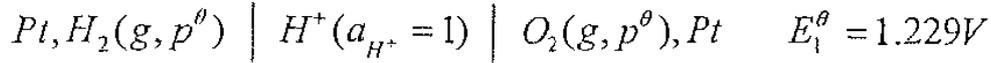
(3) 设反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 求 323K 时上述分解反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ ,  $\Delta_r S_m^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

(25分) 四、暴露在大气中的铁在酸性介质中可能发生腐蚀的化学反应为:



(一) 第 3 页共 4 页

- (1) 试将上述反应设计在电池中进行，写出电池的图示表示式；
- (2) 写出该电池的电极反应；
- (3) 若已知下述电池的标准电动势：



下列标准电极电势可以选用：

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^\theta = -0.440V, \quad E_{Fe^{3+}/Fe}^\theta = -0.036V, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\theta = 0.770V$$

请计算所设计电池的标准电动势  $E_2^\theta$  及电池反应的标准摩尔 Gibbs 函数变  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

(20分)五、反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  正逆向均为一级反应，已知：正反应速率常数  $k_1$  和反应平衡常数  $K_C$  与温度的关系分别为：

$$\lg \frac{k_1}{s^{-1}} = -\frac{2000}{T/K} + 4.0$$

$$\lg K_C(\text{平衡常数}) = \frac{2000}{T/K} - 4.0$$

(1) 计算逆向反应活化能；

(2) 当反应初始时：若  $C_{A,0} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $C_{B,0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，计算 400K

时反应达平衡时 A 和 B 的浓度  $C_{Ae} = ? C_{Be} = ?$

(10分)六、试证明：对纯物质单相封闭系统有：

$$(1) \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

(2) 利用 (1) 题结论证明，理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。

(10分)七、 $Cl_2$  的振动可视为一维简谐振子的振动，(1) 当振动第一激发态的能量等于

$\varepsilon_{v,1} = kT$  时，求  $Cl_2$  的温度为多少？（已知  $Cl_2$  的振动特征温度  $\Theta_v = 801.3K$ ，

式中  $k$  为 Boltzmann 常数）(2) 常温 (300K) 下， $Cl_2$  分子振动运动处于基态还是激发态。

$$\varepsilon_0 = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

第 4 页 共 4 页

## 2006 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. 将选择题，填空题和相图题的答案填在附加答题纸的指定位置上。

## 一、选择题 (30 分)

1. 系统经历一个不可逆循环后:

- C A. 系统的熵增加;                      B. 系统吸热大于对外作的功;  
C. 环境的熵增加;                      D. 系统的熵减少。

2. 下列偏导数中, 小于零的是:

- C A.  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ ;      B.  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ ;      C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ ;      D.  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 。

3. 某真实气体反应的标准平衡常数为  $K_f^\theta$ , 则  $K_f^\theta$  的大小与下列因素有关的是:

- D A. 系统的总压力;      B. 催化剂;      C. 惰性气体的量;      D. 温度。

4. 有  $\text{HgS}(\text{s})$  的晶体转化反应为:  $\alpha\text{-HgS}(\text{s}) = \beta\text{-HgS}(\text{s})$ 

A 已知该反应的:  $\Delta_r G_m^\theta / [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] = 980 - 1.456T / [\text{K}]$ , 在标准条件下, 温度为

373K 时:

- A.  $\alpha\text{-HgS}(\text{s})$  较  $\beta\text{-HgS}(\text{s})$  稳定;      B. 反应达到平衡;  
C.  $\beta\text{-HgS}(\text{s})$  较  $\alpha\text{-HgS}(\text{s})$  稳定;      D. 无法判断。

5. 某反应  $\text{A} \rightarrow \text{Y}$ , 其速率常数  $k_A = 6.93 \text{ min}^{-1}$ , 则该反应物 A 的浓度从  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  变到  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  所需时间是:

- A. 0.2min;      B. 1min;      C. 0.5min;      D. 0.1min。

6.  $\text{MgCl}_2$  的无限稀释摩尔电导率与其离子的无限稀释摩尔电导率的关系为:

C A.  $\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ ;

$$\Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

B.  $\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(2\text{Cl}^-)$ ;

C.  $\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ ;

D.  $\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \frac{1}{2} \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ 。 物理化学

7. 反应速率的过渡态理论中，化学反应势能面上的马鞍点是：

- A. 最低能量途径上的最高点； B. 势能面上的最低点；  
C. 最低能量途径上的最低点； D. 势能面上的最高点。

8. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是：

- A.  $q_v$ ； B.  $q_r$ ； C.  $q_t$ ； D.  $q_e$ 。

9. 298K 时，乙醇水溶液的表面张力随活度的变化率符合下列公式：

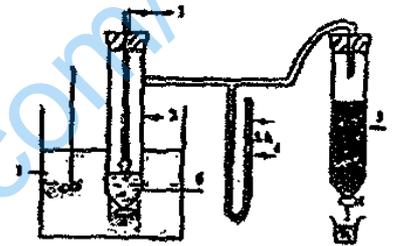
$\frac{d\sigma}{da} = (-5.00 \times 10^{-4} + 4.00 \times 10^{-4} a) \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，式中  $a$  为乙醇的活度。当  $a=0.5$  时，溶液的表面过

剩量为：

- A.  $6.05 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ； B.  $6.05 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ；  
C.  $5.06 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ； D.  $5.06 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

10. 在恒温下采用最大气泡法实验装置（如右图）测定溶液的表面张力时，实验中直接读取的数据是：

- A. 毛细管的鼓泡数； B. 抽气管的液滴数；  
C. 压力计的最小压差； D. 压力计的最大压差。



最大气泡法测液体表面张力示意图

二、填空题 (20 分)

1. 1mol 单原子理想气体，从  $(p_1, V_1, T_1)$  状态，等容冷却到  $(p_2, V_1, T_2)$  状态，则该过程的  $\Delta U$  < 0,  $\Delta H$  < 0,  $\Delta S$  < 0,  $W$  = 0 (填<、=或>)。

2. 25°C 时，有 1mol  $\text{C}_6\text{H}_6$  (液) 和 1mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (液) 形成了理想液态混合物，该温度下若将此混合物等温分离为纯  $\text{C}_6\text{H}_6$  (液) 和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (液)，则此分离过程的  $\Delta G$  > 0,  $\Delta S$  < 0,  $\Delta H$  = 0 (填<、=或>)。

3. 冰的熔点随着压力降低而升；正交硫的熔点随着压力的降低而降 (填上升或下降)

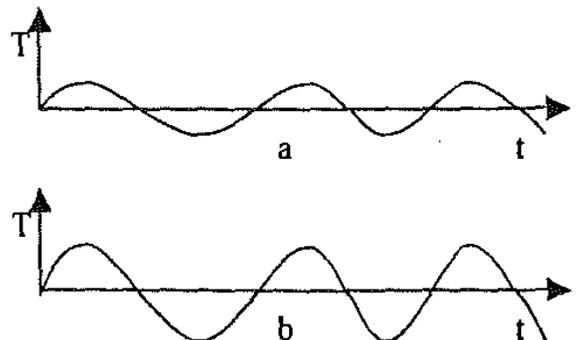
4. 有反应  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ ，该反应设计为电池： $\text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(aq) || \text{Cl}^-(aq) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}(s)$ 。298K 时，已知  $\text{AgCl}(s)$  的溶度积为： $K_{sp} = 1.75 \times 10^{-10}$ ， $E^\ominus(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.2221 \text{V}$ ，则  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) =$  (0.799) V。

5. 有一原电池，已知  $E > 0$ ， $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ ，则该电池反应的  $\Delta H$  为：< 零 (填<、>或=)。

6. 已知  $\text{N}_2(g)$  的转动特征温度  $\Theta_r = 2.889 \text{K}$ ，298K 时  $\text{N}_2(g)$  的转动配分函数  $q_r$  为 51.6。

7. 高分散度固体表面吸附气体后，可使固体表面的吉布斯函数 降低；熵 降低。(填：增加，降低或不变)

8. 测恒温槽的灵敏度时，在一定温度下测量恒温槽的  $T$  (温度)  $\sim t$  (时间) 曲线如右图所示：曲线 a 的灵敏度比曲线 b 的灵敏度 差 (好或差)。



三、计算题 (84 分)

1. (20 分)

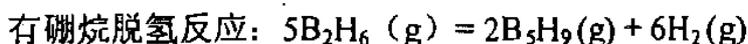
有 1mol 气体自  $T_1, V_1$  状态绝热自由膨胀 ( $p_{外}=0$ ) 至终态  $V_2$ 。

(1) 证明: 对上述气体有  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ;

(2) 若气体为理想气体, 求终态温度  $T_2$ , 并用题给的参数导出上述过程的  $\Delta S$ 、 $\Delta G$  的表示式。

(3) 若气体为 van der Waals 气体, 且气体的热容与温度无关, 请导出终态温度  $T_2'$  的表示式。

2. (18 分)



已知上述物质 298K 时数据如下:

| 物质          | $\Delta_f H_m^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$ | $S_m^\theta / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|-------------|---|--|
| $B_2H_6(g)$ | 31.4                                      | 232.88                                       |
| $B_5H_9(g)$ | 62.8                                      | 275.64                                       |
| $H_2(g)$    | 0   | 130.59                                       |

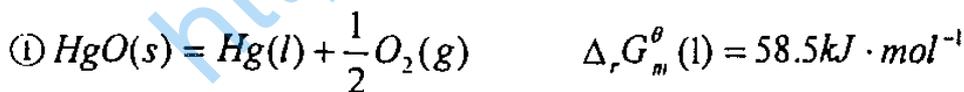
设: 各气体均可视为理想气体, 试求:

(1) 298K 时反应的标准平衡常数  $K^\theta$ ;

(2) 若反应  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 500K 时反应的  $\Delta_r A_m^\theta$ 。

3. (20 分)

已知 298K 下:



(1) 写出电池:  $H_2(g, p^\ominus) | NaOH(aq), HgO(s) | Hg(l)$  的电极反应和电池反应式;

(2) 试求上述电池的标准电池电动势  $E^\ominus$ ;

(3) 若已知 298K 时各物质的标准熵为:

| 物质   | $H_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $Hg(l)$ | $HgO(s)$ |
|--|----------|-----------|---------|----------|
| $S_m^\theta / [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ | 130.60   | 69.94     | 77.40   | 70.29    |

计算该电池反应的 可逆热 及电池电动势的温度系数。

4. (26分)

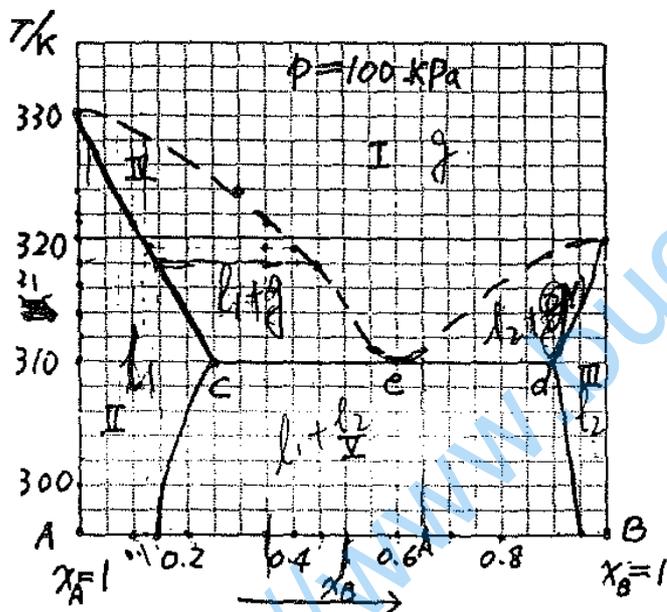
反应物 A 的热分解反应为： $A(g) \rightarrow 2B(g)$ ，已知单位时间内，反应物浓度变化的分数 ( $-\frac{dC_A}{C_A}$ ) 为一常数，且该反应的半衰期为  $t_{1/2} = 1175s$ 。开始时反应器内只有 A 物质，在 553K 下反应，经过极长的时间后测得总压为  $4.007 \times 10^3 Pa$ 。试求：

- (1) 553K 时，该反应的表现速率常数  $k(553K)$ ；
- (2) 553K 时，当测得总压为  $2.475 \times 10^3 Pa$  时反应经历的时间为多少？

(3) 已知 553K 时： $\frac{dk/k}{dT} = 6.65 \times 10^{-2} K^{-1}$ ，求反应的表现活化能。

四、相图题 (16分)

在 100kPa 压力下，有 A, B 液体形成部分互溶系统，其沸点-组成如图所示：



$F = C - P + 1 = 3 - P$

(1) 请完成下表：(请填在答题纸的表中)

| 区域 | 相数 | 相态  | 条件自由度 |
|----|----|-----|-------|
| I  | 1  | g   | 2     |
| II | 1  | l   | 2     |
| IV | 2  | l+g | 1     |
| V  | 2  | l+l | 1     |

(2) 有系统组成为  $X_A = 0.65$  的混合物，封闭恒压加热沸腾时沸点温度为多少？此时有几相平衡？沸点温度下各相的组成及气相中 A, B 的分压各多少？

(3) 若有 1mol 上述混合物在封闭恒压系统中加热至 318K 时，此时存在的相数、相的组成及各相物质的量各为多少？

# 北京化工大学

## 2005 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. 选择题、填空题和相图题的答案写在答题纸的指定位置上，写在试卷上不给分。

#### 一、选择题 (20 分) (答案填在答题纸的指定位置)

1. 当理想气体反抗一恒外压作绝热膨胀时，则：  $D$   $D \rightarrow -pdV = dU < 0$
- A.  $\Delta H=0$       B.  $\Delta U=0$       C.  $\Delta H>0$       D.  $\Delta U<0$
2. 从热力学基本关系式可导出  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = (B)$   $S, V, A, H, G, T, P$
- A.  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$       B.  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$       C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$       D.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$
3. AB 两组分可以形成固溶体，若在组分 A 中加入 B，可以使固溶体的熔点提高，当固-液两相达平衡时，则组分 B 在此固溶体中的含量必 (A) 组分 B 在液相中的含量。
- A. 大于      B. 小于      C. 等于      D. 不能确定
4. 某固体氧化物的分解反应是吸热反应，当温度升高时，固体氧化物的分解压力将 (A)
- A. 增大      B. 减小      C. 不变      D. 不能确定
5. 分子的平动、转动和振动的能级间隔可表示为  $\Delta \epsilon_t$ 、 $\Delta \epsilon_r$  和  $\Delta \epsilon_v$ ，第一激发态与基态能记的能量差大小的顺序为：  $B$
- A.  $\Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_t$       B.  $\Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_r$
- C.  $\Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_t$       D.  $\Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_v$
6. 某化学反应在一定条件下的平衡转化率为 66%，当加入合适的催化剂后，反应速率提高 10 倍，则其平衡转化率将：  $C$
- A. 大于 66%      B. 小于 66%      C. 不变      D. 不能确定
7. 下列分散系统中丁达尔效应最强的是：  $A$
- A. 空气      B. 蔗糖水溶液      C. 高分子溶液      D. 硅胶溶液
8. 醌-氢醌电极电势与溶液中氢离子的活度有关，称为氢离子指示电极，实验中测量溶液 pH 值时该电极在一定范围内电极电势较稳定，稳定范围的 pH 值应是：  $B$
- A. 大于 8.5      B. 小于 8.5      C. 等于 8.5      D. 没有限定

9. 有二级反应, 在一定温度下反应物消耗 1/2 需时间 10min, 若再消耗 1/2 还需时间为: B  
 A. 10 min      B. 20 min      C. 30 min      D. 40 min

10. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为:

| 电解质                      | KNO <sub>3</sub> | MgSO <sub>4</sub> | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
|--------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 聚沉值/mol·dm <sup>-3</sup> | 50               | 0. 81             | 0. 095                            |

该胶粒的带电情况为: A

A. 带负电      B. 带正电      C. 不带点      D. 无法确定

二、填空题 (20 分) (答案填在答题纸的指定位置)

1. 1mol 理想气体从 p<sub>1</sub>=0. 5MPa 节流膨胀到 p<sub>2</sub>=0. 1MPa 时的熵变为 ΔS = 13.8 J·K<sup>-1</sup>

2. 60℃ 时, 某液体 A 的饱和蒸汽压是液体 B 饱和蒸汽压的 2 倍。A、B 两液体形成理想液态混合物, 当气液平衡时, 若液相中 A 的摩尔分数为 0. 5, 则在气相中 B 的摩尔分数为 0.33。

3. 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为 5; 最大的自由度数为 4; 它们分别是 T, p, x<sub>A</sub>, x<sub>B</sub> 变量。

4. 已知某气相反应 300℃, 低压下的 K<sup>θ</sup>=3. 8×10<sup>-3</sup>, 当该反应在 300℃, 高压下进行 K<sub>p</sub><sup>θ</sup>= 4.92×10<sup>-3</sup>, (已知该反应的 K<sub>p</sub><sup>θ</sup>=0.773)。

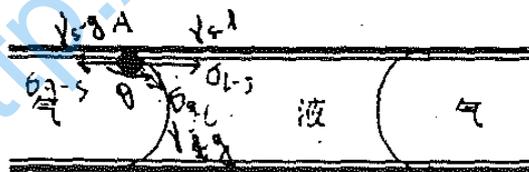
5. 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的 简并度。

6. 某一级反应每分钟反应物转化掉 6%, 则该反应的速率常速 k = 6.19×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>。

7. 在临界状态下, 由于气液界面 不存在, 所以液体的表面张力 为 0。

8. 强电解质 MgCl<sub>2</sub> 水溶液, 其离子平均活度 a<sub>±</sub> 与电解质活度 a<sub>B</sub> 之间的关系为 a<sub>B</sub> = a<sub>±</sub><sup>3</sup>。

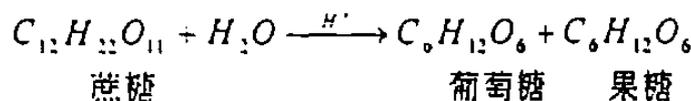
9. 请在下列图中画出 A 点各界面张力 (s-g, s-l, g-l) 的方向和接触角 θ。



(画在指定位置答题纸上)

固

10. 在酸性介质中蔗糖水解反应为:



由于蔗糖及其水解产物具有 旋光 性质, 随着水解反应进行, 体系的 旋光度 逐渐的由 右旋 变到 左旋, 实验中采用 旋光仪 (仪器) 进行测量。

三、(20分)

25°C条件下, 密闭恒容的容器中有 1mol 葡萄糖  $C_6H_{12}O_6(s)$  在  $O_2(g)$  中完全燃烧, 生成同温下的  $CO_2(g)$  和  $H_2O(l)$ 。过程放热  $2808kJ \cdot mol^{-1}$ 。若产生的气体可视为理想气体, 已知 298.15K 下该反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r S_m^\ominus = 182.4 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵:

|   | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $O_2(g)$ |
|---|-----------|-----------|----------|
| $S_m^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ | 213.74    | 69.91     | 205.14   |

1. 计算 298K 时  $C_6H_{12}O_6(s)$  的标准熵  $S_m^\ominus$ ;
2. 计算 298K 时  $C_6H_{12}O_6(s)$  的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ ;
3. 计算 298K 时利用上述反应所能得到的最大功  $W_{max}$ 。

四、(10分)

某气体遵从状态方程  $pV_m = RT + bp$ , 且恒容热容  $C_V$  不随温度变化。

1. 证明:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ;

$P = \frac{RT + bp}{V_m}$   
 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m} - p \cdot \frac{pV_m - bp - pV_m}{V_m} = -\frac{bp}{V_m}$

2. 导出此气体的绝热可逆过程方程式。

$\Delta U = W$   
 $\int n C_V dT = \int -p dV$

$\Delta U = \int \frac{nbp}{V} dV = -\int p dV$

五、(26分)

有晶形转变过程:



已知上述过程  $\Delta_r G_m^\ominus = [4184 - 5.44(T/K)] J \cdot mol^{-1}$

1. 试求某温度下晶形转变过程的  $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$ ;
2. 计算  $\alpha - H_2S(s, \text{红}) \rightleftharpoons \beta - H_2S(s, \text{黑})$  的恒压热容差  $\Delta_r C_{P,m}^\ominus$ ;
3. 试求  $p=100kPa$  时晶形转变达平衡时的温度;
4. 在 298K,  $p^\ominus$  下  $H_2S(s)$  稳定态是  $\alpha$  型还是  $\beta$  型?
5. 计算在 525°C 时, 两相处于平衡时系统的压力。

已知:  $\rho_{\alpha}^\ominus = 8.1g \cdot cm^{-3}, \rho_{\beta}^\ominus = 7.7g \cdot cm^{-3}$  且不随压力变化。

六、(12分)

已知 I<sub>2</sub> 的下列有关数据:

|       | 三相点 O | 临界点 C | 正常熔点 a | 正常沸点 b |
|-------|-------|-------|--------|--------|
| T/°C  | 113   | 512   | 114    | 184    |
| p/kPa | 12    | 11600 | 100    | 100    |

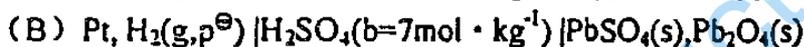
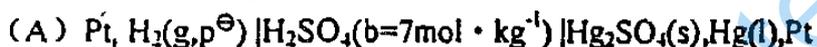
1. 画出 I<sub>2</sub> 的示意相图, 在图上标明 O, C, a 和 b 点的位置和各区域的相态: (画在答题纸的指定位置上)

2. 结合示意图完成下表: (填在答题纸的指定表中)

|      | 组分数 C | 相数 P | 自由度 F |
|------|-------|------|-------|
| 区域   | 1     | 1    | 2     |
| OC 线 | 1     | 2    | 1     |
| O 点  | 1     | 3    | 0     |

七、(22分)

有电池 (A), (B)



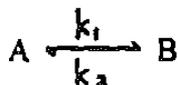
在 298.15K 时测得上述电池电动势分别为 E<sub>A</sub>=0.5655V, E<sub>B</sub>=1.7501V.

已知: (A) 和 (B) 电池的标准电动势分别为 E<sub>A</sub><sup>⊖</sup> = 0.6152V, E<sub>B</sub><sup>⊖</sup> = 1.6849V.

1. 写出电池 (A) 和 (B) 的电极反应与电池反应;
2. 计算 298.15K 时 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (b=7mol · kg<sup>-1</sup>) 中水的活度.

八、(12分)

某对行反应机理如下:



在某温度下, 已知 k<sub>1</sub>=8.0 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, k<sub>2</sub>=2.0 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, 今由纯 A 开始反应, 试问: A, B 达到相同浓度时的反应时间?

九、(8分)

有 N 个粒子的某定域子系统, 仅三个非简并能级 (ε<sub>0</sub>, ε<sub>1</sub>, ε<sub>2</sub>), 已知相邻能级间隔值 Δε 等于 100K 时的 kT 值. 若粒子在能级上的分布服从玻尔兹曼分布. 当温度为 100K 时:

1. 粒子在各能级上与基态能级分布之比 n<sub>1</sub>/n<sub>0</sub>, n<sub>2</sub>/n<sub>0</sub>.
2. 若能量基准定在基态能级, 100K 时粒子的配分函数 q<sup>⊖</sup>?
3. 100K 时系统的摩尔热力学能 U<sub>m</sub><sup>⊖</sup>?

北京化工大学  
2004 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, 写在试卷上均不计成绩。
2. 回答选择题、作图题及表格题请写在答题纸的规定位置上, 写在试卷上均不计成绩。
3. 答题时可不抄题, 但必须写清楚题号。
4. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红色或铅笔均不计成绩。
5.  $p^\ominus = 100\text{kPa} = 101.325\text{kPa}$ 。

一、选择题 (50 分)

1. 1mol 理想气体经恒温膨胀、恒容加热和恒压冷却三步完成一个循环回到始态, 此过程气体吸热 20.0kJ。则该过程的  $W$ : **B**
- $\Delta U = Q + W$
- A. = 20.0kJ ;      B. < 20.0kJ ;      C. > 20.0kJ ;      D. 等于其它值。

2. 若要通过节流膨胀达到制冷的目的, 则焦耳-汤姆生系数为: **B**

A.  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$       B.  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$

C.  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$       D. 与  $\mu_{J-T}$  取值无关

3. 若某化学反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 则该反应的  $\Delta_r H_m$  与温度的关系为: **C**

- A. 随温度增加而增加;      B. 随温度增加而减少;  
C. 与温度变化无关;      D. 与温度变化无规律。

$A = U - TS$   
 $G = H - TS = U + PV - TS$   
 $G = A + PV = G + PV$   
 $\Delta nRT$

4. 1mol 理想气体经过一个恒温不可逆压缩过程, 则该过程: **B**

- A.  $\Delta G > \Delta A$       B.  $\Delta G = \Delta A$       C.  $\Delta G < \Delta A$       D. 无法比较

5. 在 298K 时已知气相反应  $2A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g)$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为  $-514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

- 发生 1mol 反应的  $\Delta A^\ominus$ : **C**

- A.  $\Delta A^\ominus = -514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $\Delta A^\ominus = 0$   
C.  $\Delta A^\ominus > -514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $\Delta A^\ominus < -514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta A = \Delta G - \Delta nRT$

$G = -SdT + Vdp$   
 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

6. 对于纯物质、单相、只做体积功的封闭系统,  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  的值: A

A

- A. 大于零      B. 小于零      C. 等于零      D. 无法确定

7. 水的饱和蒸气压与温度的关系为:  $\ln(p/\text{kPa}) = A - 4883.8/(T/\text{K})$ 。水的摩尔蒸发

A

焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  为: A

- A.  $40.603 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;      B.  $4.883 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
C.  $0.587 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;      D. 其它值

$\ln p = A - \frac{\Delta H_m}{RT}$

8. 由 2 mol A 和 2 mol B 形成理想液态混合物, 已知某温度下  $P_A^* = 90 \text{ kPa}$ ,  $P_B^* = 30 \text{ kPa}$ 。

A

则平衡气相摩尔分数之比  $y_A : y_B$  为 A

- A. 3:1      B. 4:1  
C. 6:1      D. 8:1

9. 由水(1)和甲醇(2)组成的二元溶液, 下列各式不是甲醇在此溶液中的化学势的是: D

D

A.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S, p, n_1}$

$\Delta H = -Tds + Vdp$

B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_1}$

$-SdT + Vdp$

C.  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T, V, n_1}$

$-SdT - pdV$

D.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S, V, R, n_1}$

$Tds + p dV$

10. 298K 下, 将两种液体恒温恒压混合, 形成理想液态混合物, 则混合前后下列热力学性

A

质的变化情况为: A

- A.  $\Delta S > 0, \Delta G < 0$       B.  $\Delta S = 0, \Delta G < 0$       C.  $\Delta S < 0, \Delta G > 0$       D. 以上均不对

11. 恒温恒压下只作体积功的多组元 (B, C, ..., K), 多相 ( $\alpha, \beta, \dots, \Phi$ ) 系统, 自发过程或达到平衡的判据是: C

C

A.  $\sum_{\alpha} \sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \geq 0$       自发  
平衡

B.  $\sum_{\alpha} \sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leq 0$       自发  
平衡

C.  $\sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leq 0$       自发  
平衡

D.  $\sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \geq 0$       自发  
平衡

12. 反应  $\frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ , 当  $\text{H}_2$  因反应消耗了 0.3 mol 时, 反应进度  $\xi$

D

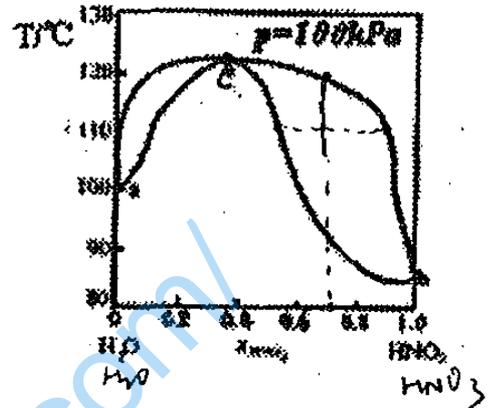
应为: B

- A. 0.1      B. 0.3      C. 0.5      D. 0.2

$\xi = \frac{\Delta n}{\nu} = \frac{0.3}{2} = 0.15$

13. 理想气体化学反应平衡时 ( $\Delta v \neq 0$ ), 加入惰性气体, 平衡不发生移动的条件是: **B**  
**B** A. 恒温恒压      B. 恒温恒容      C. 任意条件      D. 绝热恒压

14. 如图所示: 将含有  $\text{HNO}_3$  为 70% (摩尔百分数) 的硝酸用高效精馏塔进行精馏时, 塔顶及塔釜分别得到: **C**



- B**  
**A** A. 塔顶: 恒沸混合物, 塔釜: 纯  $\text{HNO}_3$ ;  
 B. 塔顶: 纯  $\text{HNO}_3$ , 塔釜: 纯水;  
 C. 塔顶: 纯  $\text{HNO}_3$ , 塔釜: 恒沸混合物;  
 D. 塔顶: 纯水, 塔釜: 恒沸混合物.

15. 1mol 某双原子分子理想气体在 300K 等温膨胀时: **B**

- A.  $q_{ir}$ ,  $q_n$ ,  $q_v$ ,  $q_o$  与  $q_n$  均不变;      B.  $q_{ir}$  变化,  $q_n$ ,  $q_v$ ,  $q_o$  与  $q_n$  均不变;  
 C.  $q_n$  不变,  $q_{ir}$ ,  $q_v$ ,  $q_o$  与  $q_n$  均变;      D.  $q_{ir}$ ,  $q_n$ ,  $q_v$ ,  $q_o$  与  $q_n$  均变化.

16. 刚性转子的转动量子数为  $J$  时, 其转动能级简并度数为: **C**

- A.  $J$       B.  $J(J+1)$       C.  $2J+1$       D. 非简并能级

17. 在吸附过程中, 以下热力学量的变化正确的是: **A**

- A** A.  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ;      B.  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ;  
 C.  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ;      D.  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ .

18. 浓度为  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{A}_2\text{B}$  电解质溶液的离子强度为 **A**

- A** A.  $0.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       B.  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       C.  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       D.  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

19. 温度  $T$  时, 浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是: **C**

- C** A.  $\text{NaCl}$       B.  $\text{CaCl}_2$       C.  $\text{LaCl}_3$       D. 都相同

20. 下列电极 298K 时其标准电极电势为:

| 电极   | $E^\ominus / \text{V}$ |
|--|------------------------|
| 1. $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$      | 0.522                  |
| 2. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$  | 0.340                  |
| 3. $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ | 0.158                  |

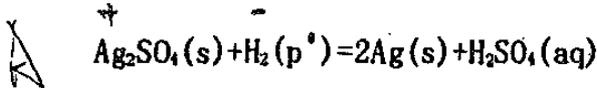
$$E = - \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF}$$

电池反应:  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  在 298K 的标准平衡常数  $K^\ominus$  为: **B**

- A.  $1.8 \times 10^{-9}$       B.  $6.96 \times 10^{-7}$       C.  $8.34 \times 10^{-1}$       D. 以上都不对

3-1  $4r \ln 131 - 6r \ln 7$   
 $-zFE_2 + zFE_1 = -RT \ln K^\ominus$   
 $\frac{(E_1 - E_2)F}{RT}$

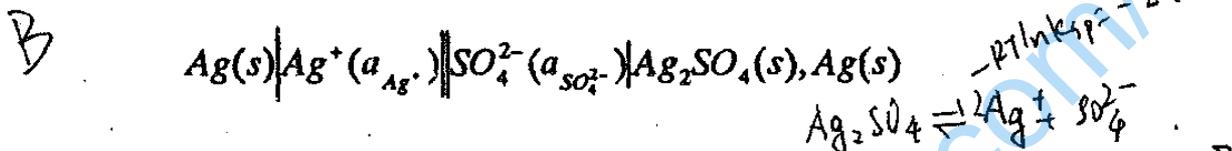
21. 298K 和  $p^\ominus$  压力下, 有化学反应:



已知:  $E^\ominus\{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}\} = 0.627\text{V}$ ,  $E^\ominus\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ . 如上电池的标准电池电动势  $E^\ominus$  为: A

- A. 0.627V; B. -0.172V; C. 0.799V; D. 0.172V

22. 298K 和  $p^\ominus$  压力下, 有电池如下:



已知:  $E^\ominus\{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}\} = 0.627\text{V}$ ,  $E^\ominus\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ . 如上电池的  $K_{\text{sp}}$  为: B

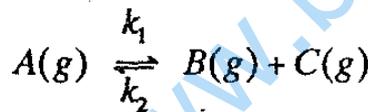
- A.  $1.72 \times 10^{-6}$ ; B.  $1.52 \times 10^{-6}$ ; C.  $1.72 \times 10^{-9}$ ; D.  $1.52 \times 10^{-9}$

23. 有恒温、恒容下的某气相反应  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ , 若用反应物 A 的分压  $p_{\text{A}}^{0.4}$  对时间  $t$  作图为一一直线, 则该反应的反应级数为: B

- B A. 0.4 B. 0.6 C. 1.4 D. 1.6

$\frac{dp_{\text{A}}^{0.4}}{dt} = k$

24. 有下列反应:



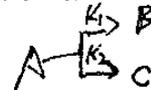
$\frac{1}{1-x} dp_{\text{A}}^{1-x} = \frac{B}{A} \frac{dp_{\text{A}}}{dt} = k$   
 $\therefore x=0.6$   
 $\frac{dp_{\text{A}}^{0.4}}{dt} = k$

式中  $k_1$ ,  $k_2$  分别是正向逆向基元反应的速率常数, 298K 时其值分别为:  $3.33 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot \text{p}^\ominus)^{-1}$ . 上述对行反应在 298K 时的平衡常数  $K_p$ : C

- A.  $5.0 \times 10^{-3} \text{p}^\ominus$  B.  $2.0 \times 10^4 \text{p}^\ominus$  C.  $5.0 \times 10^3 \text{p}^\ominus$  D.  $2.0 \times 10^{-4} \text{p}^\ominus$

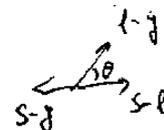
25. 已知一平行反应, 由两个基元反应构成:  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的速率常数为  $k_1$ ,  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  的速率常数为  $k_2$ , 则该平行反应的总反应速率常数  $k$  为: A

- A.  $k_1 + k_2$  B.  $k_1/k_2$  C.  $k_2/k_1$  D.  $k_1$



26. 293K 时, 乙醚-水、汞-乙醚、汞-水的界面张力为  $0.0107, 0.379, 0.375 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 其接触角  $\theta$  为: A

- A.  $68^\circ$  B.  $112^\circ$  C.  $168^\circ$  D.  $22^\circ$



$\gamma_{\text{Lg}} \cos \theta + \gamma_{\text{Ls}} = \gamma_{\text{Sg}}$

27. 473: 2K 时测定氧在某催化剂上的吸附作用, 其吸附量满足如下方程:

$$\Gamma = \frac{5.539(p^\theta)^{-1} \times p}{1 + 1.22(p^\theta)^{-1} \times p} = 2.27 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

该吸附的饱和吸附量为: B

$$\frac{\theta}{\theta_m}$$

- A.  $2.27 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     B.  $4.54 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     C.  $5.539 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     D.  $1.22 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

28.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  对  $\text{AgI}$  水溶胶聚沉值分别为  $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则该  $\text{AgI}$  溶胶: C

- A. 胶粒带正电,    B. 胶粒呈电中性;    C. 胶粒带负电;    D. 无法确定

29. 乙酸乙酯皂化反应的动力学实验中, 为了测定不同时间的乙酸乙酯的浓度变化, 可采用物理法, 选用的测量仪器是: B

- A. 折光仪    B. 电导仪    C. 旋光仪    D. 酸度计

30. 采用静态法测液体的饱和蒸汽压时, 实验步骤中要将溶在液体中的空气排出, 测定不同温度下的饱和蒸汽压。若实验中空气没有排净, 则实验测得的蒸汽压值比理论值: A

- A. 偏大    B. 偏小    C. 不影响    D. 没有规律

二、(20分)

某气体服从状态方程:  $(p + \frac{a}{V_m^2}) V_m = RT$  (设  $a > 0$  常数)

(1) 证明: 温度恒定时气体的热力学能随体积增大而增加, 即:

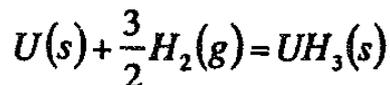
$$\left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T > 0$$

Handwritten notes:  
 $\int p dV$   
 $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P$   
 $U = \int p dV$   
 $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P$

(2)  $1 \text{ mol}$  该气体由始态 ( $T, V_1$ ) 恒温可逆变化到终态 ( $T, V_2$ ), 计算过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

## 三、(15分)

有化学反应:

已知: 温度在 450K-725K 范围内, 反应系统中  $H_2$  的平衡压力遵从方程:

$$\ln\left(\frac{P}{Pa}\right) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/K} - 5.65 \ln(T/K)$$

(1) 写出  $UH_3(s)$  的标准摩尔生成焓与温度关系式;(2) 计算上述反应的标准热容差  $\Delta_r C_{p,m}^\theta$ 。

## 四、(10分)

已知  $N_2(g)$  的振动特征温度  $\Theta_v = 3388K$ , 若以振动基态为能量零点基准:(1) 计算 298.15K 时  $N_2$  分子振动配分函数  $q_v^\theta$ ;(3) 若在某温度下  $N_2$  分子的振动配分函数  $q_v^\theta = 2$ , 求此时系统的温度?

## 五、(20分)

已知 298K 时电池:

的电动势  $E = 1.172 V$ 。

(1) 写出上述电池的电极与电池反应;

(2) 求 298K 时  $Ag_2O(s)$  的  $\Delta_f G_m^\theta$  值;(3) 求该温度下  $Ag_2O(s)$  分解压。已知: 298K 时  $\Delta_f G_m^\theta [H_2O(l)] = -237.19 kJ/mol$ 。

## 六、(20分)

实验测得不同温度下丙酮二羧酸在水溶液中分解反应的速率常数  $k$  值数据如下:

(此题图画在答题纸上的坐标纸上, 答在此处不给成绩)

|                 |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| T/K             | 273.2 | 293.2 | 313.2 | 333.2 |
| $10^6 k/s^{-1}$ | 0.41  | 7.92  | 96.0  | 913   |

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

- (1) 采用作图法线性拟合, 求反应的表现活化能  $E_a$  及指前因子  $k_0$ ;  
(坐标纸在答题纸上)
- (2) 求 373.2K 时反应的半衰期  $t_{1/2}$  及反应  $t=25s$  时的转化率?

七、(15分)

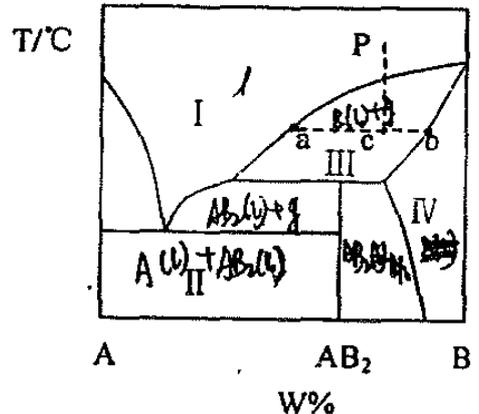
已知 AB 二组分凝聚系统相图如下:

(此题图与表请答在试题纸上, 答在此处不给成绩)

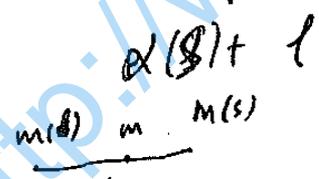
(1) 完成下表:

| 区域   | I | II                       | III                       | IV           |
|------|---|--------------------------|---------------------------|--------------|
| 相数   | 1 | 2                        | 2                         | 1            |
| 稳定相态 | l | A(l)+AB <sub>2</sub> (l) | $\alpha$ (s)+ $\beta$ (s) | $\alpha$ (s) |
| 自由度  | 2 | 1                        | 1                         | 2            |

(2) 如右图所示: 有质量为 3kg 的系统由 P 点冷却到 C 点, 若  $\overline{ac} = 2\overline{cb}$ , 该系统处于几相平衡 (注明具体相态), 并在图中标出各相组成 (示意点), 计算各相质量为多少 kg?



两相平衡



$$\frac{m(l)}{m(s)} = \frac{1}{2}$$

$$m(l) + m(s) = 3$$

$$\therefore m(l) = 1 \text{ kg}$$

$$m(s) = 2 \text{ kg}$$

## 北京化工大学物理化学研究生考试命题纸

北京化工大学  
2003 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、黑水笔或圆珠笔，用红笔或铅笔均不给分。
- 4、  $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\ominus$ 。
- 5、 作图用铅笔，且作图题答在指定页码的答题纸上。

150'

## 一. 选择题(15分)

1. 理想气体恒温向真空膨胀过程，下列正确的是：  
C A.  $\Delta U < 0$ ; B.  $Q > 0$ ; C.  $\Delta H = 0$ ; D.  $W < 0$ .
2. 有理想气体反应： $aA + bB = lL + mM$ 。已知  $\sum_B \nu_B > 0$ ，则对于该反应在恒温恒容条件下加入惰性气体，平衡时将：  
A B A. 向左移动; B. 不移动; C. 向右移动; D. 无法确定。
3. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是：  
B A. 振动运动配分函数  $q_v$ ; B. 平动运动配分函数  $q_t$ ;  
C. 转动运动配分函数  $q_r$ ; D. 核、电子运动配分函数  $q_n, q_e$ 。
4. 对基元反应  $2A \xrightarrow{k_A} C$ ，下列反应速率方程式中正确的是：  
C A.  $\frac{dC_C}{dt} = k_A C_A^2$ ; B.  $\frac{dC_C}{dt} = 2k_A C_A^2$   
C.  $\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{2} k_A C_A^2$ ; D.  $-\frac{dC_A}{dt} = 2k_A C_A^2$
5. 光化反应的初级过程： $A + h\nu \rightarrow A^*$ ，其反应速率应当：  
B D A. 与反应物 A 的浓度和  $h\nu$  均无关; B. 与反应物 A 的浓度和  $h\nu$  均有关;  
C. 与反应物 A 的浓度有关与  $h\nu$  无关; D. 与反应物 A 的浓度无关与  $h\nu$  有关。
6. 物理吸附的吸附作用力和吸附层分别是：  
A A. 范德华力、单、多分子层吸附; B. 范德华力、单分子层吸附;  
C. 化学键力、单、多分子层吸附; D. 化学键力、单分子层吸附。
7. 在含有  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  的硝酸盐溶液中，若各金属离子的活度相同，已知它们的标准电极电势如下： $E^\ominus\{Zn^{2+}/Zn\} = -0.7628\text{V}$ ； $E^\ominus\{Cd^{2+}/Cd\} = -0.4026\text{V}$ ； $E^\ominus\{Ni^{2+}/Ni\} = -0.2300\text{V}$ 。电解时，在惰性电极上，金属的析出顺序为（各金属的析出时的超电势忽略不计）。  
A.  $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Ni$  ; B.  $Ni \rightarrow Cd \rightarrow Zn$ ; C.  $Cd \rightarrow Zn \rightarrow Ni$  ; D.  $Ni \rightarrow Zn \rightarrow Cd$ .

## 北京化工大学物理化学研究生考试命题纸

## 二. 填空题 (39分)

1. 恒温 298K 条件下, 1 mol 某气体由  $0.03\text{m}^3$  被压缩至  $0.01\text{m}^3$ , 若该气体作为理想气体, 则该过程的  $\Delta U$  二 零;  $\Delta H$  二 零。若该气体符合状态方程:  $pV_m = RT + \alpha p$ , 其中  $\alpha$  为大于零的常数, 则该过程的  $\Delta U$  大 零;  $\Delta H$  大 零。

(填: 大于、小于或等于)

2. 1 mol 理想气体 ( $C_{v,m} = 2.5R$ ), 由 350K, 400 kPa, 经绝热可逆膨胀至 298K, 该过程的  $\Delta S$  二 零;  $\Delta H$  小 零。(填: 大于、小于或等于)

3. 当固体  $\text{SiO}_2$  微粒与水接触时, 可生成弱酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , 它的电离产物  $\text{SiO}_3^{2-}$  不全扩散到溶液中去, 而是有一部分仍然吸附在  $\text{SiO}_2$  微粒的表面上, 形成带电胶核, 该胶核带电荷,  $\text{H}^+$  为反离子, 其胶团结构式为  $(\text{SiO}_2)_m \cdot n\text{SO}_3^- \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}^+$ 。

4. 双原子分子在平动、转动、振动的第一激发态上的简并度(统计权重)  $g_t$  3;  $g_r$  2;  $g_v$  1。

5. 已知 298K 和 100 kPa 下,  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23\text{V}$ 。

利用上述电极设计以氢电极为阳极的电池为: (写出电池表示)  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}$ ; 电池反应:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}^+$

计算  $E^\circ(\text{电池}) =$  0.34 V。

6. 右图为 A、B 两组分系统在 100 kPa 下的沸点-组成图。

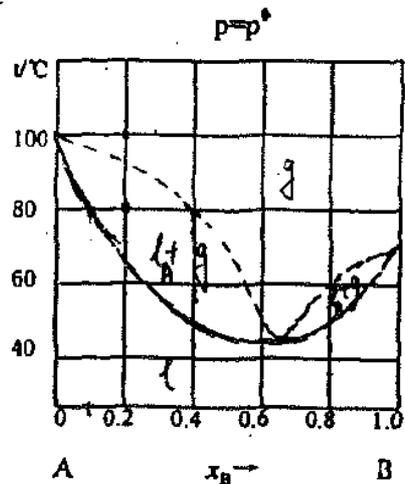
在答题纸的指定位置中完成填空。

(1) 在图中表出各区域的相态;

(2) 今有 4 mol A (液) 与 1 mol B (液) 的混合物在 100

kPa 下  $80^\circ\text{C}$  达平衡时,  $y_B =$  0.4;  $x_B =$  0.1;

$n_1 =$   $\frac{10}{3}$  mol;  $n_2 =$  3 mol。



7. 实验题: 恒温槽主要由 浴槽; 加热器; 继电器; 加热线; 搅拌器; 温度计;

等部件组成。继电器有常开、常闭接法, 若采用常闭接法, 实验时当除继电器没工作, 而其它器件全部接通电源, 此时恒温槽内的恒温浴介质的温度会 上升 (上升、不变)。

## 三. 计算题

1. (20分) 将装有 0.2 mol 液体苯的小玻璃瓶放入  $10\text{dm}^3$  的恒容密闭的真空容器中, 该密闭容器置于  $80.1^\circ\text{C}$  的恒温水浴中。已知苯在 100 kPa 下的沸点为  $80.1^\circ\text{C}$ , 且苯的蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 30.878\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将盛有液体苯的小玻璃瓶破碎, 直至苯蒸发至平衡。

计算: (1) 恒容密闭容器中, 苯蒸汽的压力;

(2) 该蒸发过程的  $Q$ ,  $W_{\text{体}}$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

## 北京化工大学物理化学研究生考试命题纸

设：苯蒸汽可视为理想气体，与气相体积相比液相体积可忽略不计。

2. (12分) 有理想气体，其过程方程式为  $pV^n = C$  ( $C$  为某常数)。若系统从始态 (A 点)

出发，分别经过  $n=0$ , 1 和  $\gamma$  ( $\gamma$  为热容比  $\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ ) 的三种可逆膨胀过程。

(1) 此三种过程分别是什么过程?

(2) 请从  $p$ - $V$  图上 A 点,  $S$ - $T$  图上 B 点出发, 在答题纸的指定图中分别表示上述过程的示意图。(设: 该气体 ( $C_{p,m}/T$ ) 为常数)

3. (12分) 已知: 下列反应的标准摩尔 Gibbs 函数与温度的关系为:

| 反应  | $(\Delta_r G_m^\circ)_i / J \cdot mol^{-1}$ |
|---|---|
| 1. $C_{\text{石墨}} + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$               | $-26700 - 20.95T/K$                         |
| 2. $Si(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow SiO(s)$                      | $-17300 - 15.71T/K$                         |
| 3. $Si(s) + C_{\text{石墨}} \rightarrow SiC(s)$                           | $-12700 + 1.66T/K$                          |
| 4. $ZrSiO_4(s) + 4 C_{\text{石墨}} \rightarrow ZrC(s) + SiC(s) + 3 CO(g)$ | $100570 - 47.62T/K$                         |

求下述反应在标准状态下反应能发生的最低温度。



4. (8分) 某独立的定域子系统, 粒子分布在三个非简并的能级上, 粒子的分布数为:  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ 。若以基态为能级基点, 其每个能级能量间隔为  $25K$  时的  $kT$  值。

计算: (1)  $25K$  时计算系统中粒子在各能级上的粒子数与基态上粒子数之比:

$$n_1/n_0 = ? \quad n_2/n_0 = ?$$

(2) 上述温度下, 系统中分子的配分函数  $q^0$  值(基态能量规定为零)。

5. (18分) 有电池:  $Pt, Cl_2(g, p^\ominus) | HCl(0.1 mol \cdot kg^{-1}) | AgCl(s), Ag$ ,

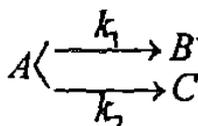
已知  $298K$  时物质的热力学性质如下:

|   | AgCl(s)  | Cl <sub>2</sub> (g) | Ag(s)  |
|---|----------|---------------------|--------|
| $\Delta_f H_m^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$    | -127.035 | 0                   | 0      |
| $S_m^\circ / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | 96.106   | 222.949             | 42.702 |

## 北京化工大学物理化学研究生考试命题纸

- (1) 写出电池的电极与电池的反应式;
- (2) 计算 298K 时, 该电池的电动势及电动势的温度系数;
- (3) 298K 时电池可逆操作时, 分解 1 mol AgCl(s) 时与环境所交换的热;
- (4) 计算 298K 时 AgCl(s) 的分解压力。

6. (12 分) 某平行反应, 其机理如下:



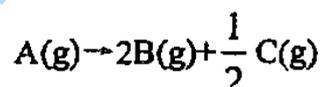
已知: 各基元步骤的反应速率常数  $k$  与温度的关系分别为:

$$\ln\left(\frac{k_1}{\text{min}^{-1}}\right) = -\frac{3000}{T/K} + 5.2$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{\text{min}^{-1}}\right) = -\frac{2700}{T/K} + 5.2$$

- (1) 写出总反应的速率方程式;
- (2) 写出反应活化能  $E_g$  与各基元反应活化能的关系式;
- (3) 计算: 500K 时, 总反应的活化能。

7. (14 分) 气体 A 的分解反应为:

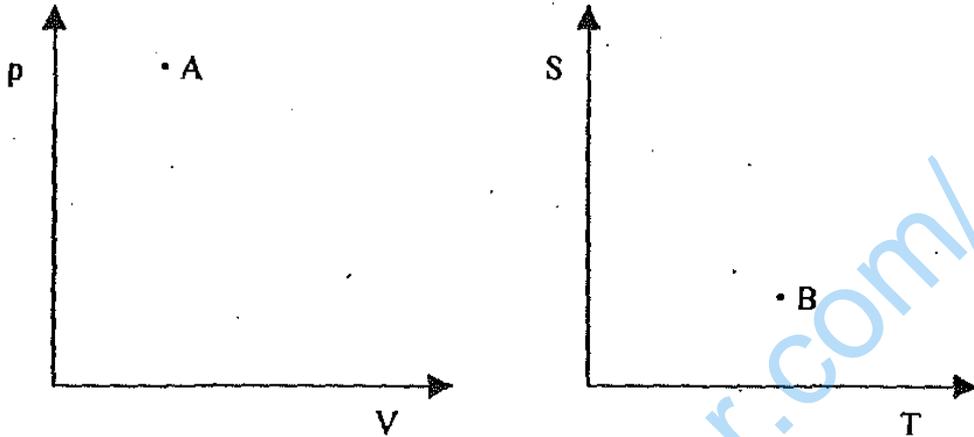


其反应速率常数为  $k=4.8 \times 10^{-4} \text{ 秒}^{-1}$ 。

- (1) 求反应的半衰期;
- (2) 求 10 分钟时反应的转化率;
- (3) 若 A 的初始压力为 50kPa, 问 10 分钟时系统的总压力为多少?

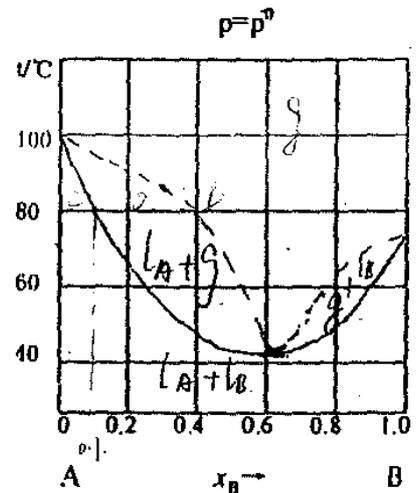
## 北京化工大学研究生考试命题纸

三. 计算题, 第2题。作图题请答在如下坐标中。



二. 填空题, 第6题:

- (1) 在图中表出各区域的相态;  
 (2) 今有 4 mol A (液) 与 1 mol B (液) 的混合物在 100 kPa 下 80°C 达平衡时,  $y_B = \underline{\hspace{2cm}}$ ;  $x_B = \underline{\hspace{2cm}}$ ;  
 $n_l = \underline{\hspace{2cm}}$  mol;  $n_g = \underline{\hspace{2cm}}$  mol.



$$\frac{n_l}{n} = \frac{OD}{CD}$$

$$= \frac{0.2}{0.3} \times 5$$

$$= \frac{10}{3} \text{ mol}$$

$$n_g = n - n_l = \frac{5}{3} \text{ mol}$$

北京化工大学  
2002 年攻读硕士学位研究生入学考试  
物理化学 试题

注意事项

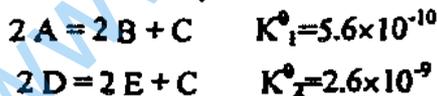
- 1、答案必须写在答题纸上，写在试卷上均不给分。
- 2、答题时可不抄题，但必须写清题号。
- 3、答题必须用蓝、黑水笔或圆珠笔，用红笔或铅笔均不给分。
- 4、 $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\ominus$ 。
- 5、作图用铅笔，且作图题答在指定题号的答题纸上。
- 6、选做题得分不记入总分，但作为参考分。

一、填空题：(18分)

1、 $20^\circ\text{C}$ 时水的饱和蒸汽压为  $2338\text{Pa}$ ，现有  $20^\circ\text{C}$ 、 $2338\text{Pa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，分别经两种途径变成  $20^\circ\text{C}$ 、 $2338\text{Pa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，(1)在恒温恒压下进行，则  $\Delta G =$  零；(2)在恒温  $20^\circ\text{C}$ 、反抗  $p_{\text{外}}=0$  条件下进行，则  $\Delta G <$  零。(填  $<$ 、 $>$  或  $=$ )

2、 $20^\circ\text{C}$ 时， $\text{HCl}$  气体溶于苯中形成理想稀溶液，当达到气液平衡时，液相中  $\text{HCl}$  的摩尔分数为  $0.0835$ ，气相中苯的摩尔分数为  $0.095$ 。又已知  $20^\circ\text{C}$ 时纯苯的饱和蒸汽压为  $10.010\text{kPa}$ 。则气液平衡时气相总压  $p = 8.20\text{kPa}$ 。

3、已知某温度  $T$  时，下列两反应的标准平衡常数为：



则反应  $\text{D} + \text{B} = \text{A} + \text{E}$  的标准平衡常数  $K_3^\ominus = 2.15$ 。

4、为了理解纳米材料的表面效应，现将  $293.2\text{K}$ ， $1p^\ominus$  下半径为  $r_1 = 1.0 \times 10^{-3}\text{m}$  的小水滴分散成半径  $r_2 = 1.0 \times 10^{-9}\text{m}$  的小水滴。已知  $293.2\text{K}$  时水的表面张力  $\sigma = 0.0728\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，则分散前后水滴表面积增加值  $\Delta A = 2.56\text{m}^2$ ，表面吉布斯函数增加值  $\Delta G_A = 0.914\text{J}$ 。

5、将反应  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  设计成电池：

$\text{Ag} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 。若

已知  $E^\ominus\{\text{SO}_4^{2-}/\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}\} = 0.627\text{V}$ ， $E^\ominus\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ ，则在标准状态下该电池自发电池。(填是或不是)  $E = 0.627 - 0.799 = -0.172 < 0 \therefore \Delta_r G_m^\ominus = -2FE^\ominus > 0$ 。

6、某理想气体  $A$  其分子的最低能级是非简并的，若取分子的基态作为能量零点，相邻能级的能量为  $\epsilon_1$ ，其简并度为  $2$ ，忽略更高的能级，则  $A$  分子的配分函数  $q = 1 + 2e^{-\epsilon_1/kT}$ ，设  $\epsilon_1 = kT$ ，则相邻两能级上的最概然分子数之比  $n_1/n_0 = 2e^{-1}$ 。

7、乙酸乙酯皂化反应如下式：



当确定该反应动力学方程时，需要测定不同时刻反应物的浓度。根据该反应的特点，采用何种物理方法测定较好，并简述理由。

电导法

● 选做题：(10分)

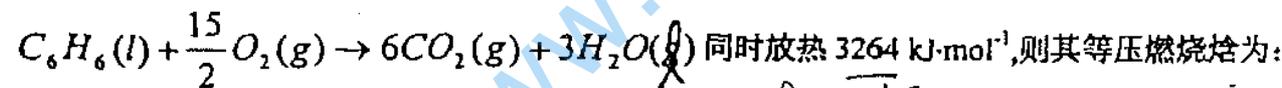
A sample of perfect gas that initially occupies  $15.0\text{dm}^3$  at  $250\text{K}$  and  $101.325\text{kPa}$  is compressed isothermally. To \_\_\_\_\_ kPa pressure must the gas be compressed to reduce its entropy by  $5.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

二、选择题：(6分)

1、热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp$  可运用于下述何种过程：

- A.  $298\text{K}$ ,  $p^\ominus$  的  $\text{H}_2\text{O}(l)$  蒸发过程；  
 B. 理想气体向真空膨胀过程；  
 C. 电解水制取  $\text{H}_2$ ；  
 D.  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{NH}_3(g)$  未达平衡。

2、 $1\text{mol}$  液体苯在  $298\text{K}$  时置于弹式量热计中完全燃烧，生成  $\text{H}_2\text{O}(l)$  和  $\text{CO}_2(g)$ ，方程如下：



- A.  $3268\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       B.  $3264\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 C.  $-3265\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       D.  $-3268\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$   
 $= \Delta U + \Delta nRT$

3、如果规定标准氢电极的电极电势  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1\text{V}$ ，则其他电极的氢标可逆还原电极电势  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  值与电池标准电动势  $E^\ominus_{\text{cell}}$  值将有何变化：

- A.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  与  $E^\ominus_{\text{cell}}$  各增加  $1\text{V}$ ；  
 B.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  增加  $1\text{V}$ ， $E^\ominus_{\text{cell}}$  不变；  
 C.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  与  $E^\ominus_{\text{cell}}$  各减小  $1\text{V}$ ；  
 D.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  减小  $1\text{V}$ ， $E^\ominus_{\text{cell}}$  不变。

4、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的化学势为  $\mu$ ， $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的化学势分别为  $\mu_+$ 、 $\mu_-$ ，它们之间的关系为：

- A.  $\mu = \mu_+ + \mu_-$       B.  $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$   
 C.  $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$       D.  $\mu = \mu_+ \cdot \mu_-$

C 5. 有两个一级反应构成平行反应, 机理为  $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$  下列说法中错误的是:

A.  $k_s = k_1 + k_2$

B.  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_C}$

C.  $E_s = E_1 + E_2$

D.  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

D 6. 用同一滴管分别滴下  $50\text{cm}^3$  的 NaOH 水溶液、纯水、乙醇水溶液, 各自的滴数多少次序为:

A. 三者一样多;

B. NaOH 水溶液 > 纯水 > 乙醇水溶液;

C. 纯水 > 乙醇水溶液 > NaOH 水溶液;

D. 乙醇水溶液 > 纯水 > NaOH 水溶液.

三、(20 分) (该题请答在指定题号的答题纸上)

1 mol 单原子理想气体从始态 298K, 200kPa 分别经下列两种途径使其体积加倍.

(1) 等温可逆变化;

(2) 沿着  $p = A \cdot V_m + B$  的途径可逆变化, 其中 A、B 是常数, 且已知  $A = 10^4 \text{Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

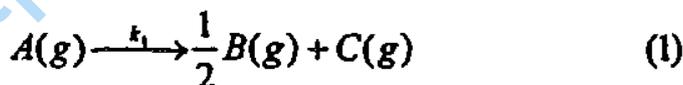
1. 请在指定题号的答题纸的图中画出两条可逆途径的 p-V 图: (示意图)

2. 试计算经等温可逆途径后该系统达到的终态压力及过程的 Q、W、 $\Delta U$  和  $\Delta S$ ;

3. 试计算沿着  $p = A \cdot V_m + B$  的途径可逆变化后该系统达到的终态压力及过程的 Q、W、 $\Delta U$  和  $\Delta S$ .

四、(18 分)

298K 在恒容密闭容器中有起始压力为  $p^0$  的 A(g), 在该温度下 A(g) 按下式分解:



继后, 生成物之一 B(g) 发生下列反应, 生成 D(g) 并与之建立平衡:



已知: A(g) 分解反应 (1) 为一级反应,  $k_1 = 0.1 \text{min}^{-1}$ , 反应 (2) 的平衡常数  $K = 10$ .

计算: 10 min 后在该容器中 A、B、C、D 各物质的分压.

五、(18分)

已知反应  $\text{H}_2(\text{p}^\ominus) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，在 298K 时的恒容反应器中进行，放热  $252.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，若将该反应设计成可逆电池，测得其电池电动势的温度系数

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}.$$

- 1、写出所设计电池的表示式及该电池的电极反应；
- 2、计算 298K 时该反应的反应热  $\Delta_r H_m$  及电池电动势  $E$ ；
- 3、已知 298K 时  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ，计算标准还原电势  $E^\ominus(\text{OH}^-/\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag})$ 。

六、(6分)

某气体遵从状态方程  $p(V_m - \alpha T^2) = RT$ 。式中  $\alpha$  是与温度  $T$ 、压力  $p$  无关的常数。试证

明该气体的 Joule-Thomson 系数：
$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\alpha T^2}{C_{p,m}}$$

七、(14分) (该题请答在指定题号的答题纸上)

有 A 和 B 两组分组成的固相完全不互溶的凝聚系统，已知纯 A 的熔点为  $90^\circ\text{C}$ ，纯 B 的熔点为  $110^\circ\text{C}$ ，且 A、B 两组分在题给温度范围内可形成化合物 C (组成为  $x_B = 0.70$ )。在温度为  $40^\circ\text{C}$  时，化合物 C 存在转熔反应： $\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{溶液} (x_B = 0.55)$ 。表一给出了不同组成的系统的热分析数据，列出了步冷曲线中出现转折和平台的温度数据。根据题给实验数据在指定题号答题纸的坐标纸上绘出相图，同时完成表二内容。(表二见指定题号的答题纸)

表一：

| 系统组成 ( $x_B$ )     | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.65 | 0.70 | 0.80 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| $t/^\circ\text{C}$ |      |      |      |      |      |      |
| 90                 |      |      |      |      |      | 转折点  |
| 70                 |      |      |      |      | 转折点  |      |
| 60                 | 转折点  |      |      | 转折点  |      |      |
| 40                 |      |      |      | 平台   | 平台   | 平台   |
| 30                 |      |      | 转折点  |      |      |      |
| 0                  | 平台   | 平台   | 平台   | 平台   |      |      |

# 北京化工大学 二〇〇一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, 用红色笔或铅笔均不给分。
4.  $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa} \approx 100 \text{ kPa}$ 。
5. 作图用铅笔。

### 一、选择题:(10分)

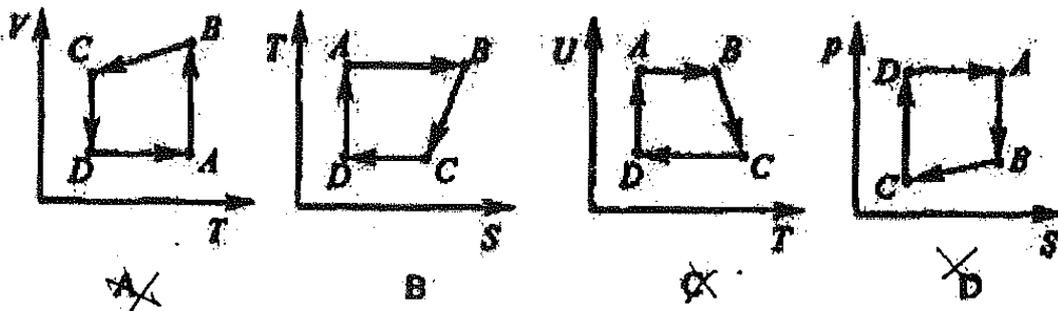
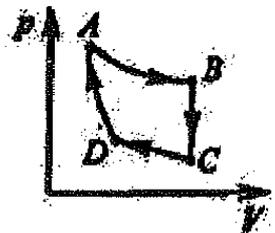
1. 气体能被液化的条件是:

- D
- A.  $T = T_c, p < p_c$       B.  $T > T_c, p \geq p_c$   
 C.  $T < T_c, p < p^*$       D.  $T \leq T_c, p \geq p^*$

2. 在  $\alpha$ 、 $\beta$  两相中均含有 A、B 两种物质, 当达到相平衡时下列化学势关系正确的是( )。

- B
- A.  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$       B.  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$   
 C.  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$       D. 以上都不对

3. 右图表示理想气体经历的可逆循环示意图, 其中 AB 是等温膨胀, BC 是等容降温, CD 是等温压缩, DA 是绝热压缩。试问: 下面以不同坐标表示的可逆循环示意图中, 哪一个图与  $p \sim V$  图所表示的循环相同。



4. 将固体  $\text{NaHCO}_3$  放入一抽空的容器中, 发生如下化学反应:



达到平衡时, 该系统的组分数  $C$  与自由度  $F$  分别为( )。

- A. 4, 3      B. 2, 1      C. 3, 2      D. 1, 0

5. 某化学反应, 当温度每升高 1 K 时, 该反应的速率常数  $k$  增加 1%, 则该反应的活化能  $E_a$  约为( )。

- A.  $RT^2$       B.  $100 RT^2$       C.  $10 RT^2$       D.  $0.01 RT^2$

6. 298 K 时, 0.002 mol/kg 的  $\text{CuCl}_2$  溶液的平均活度系数  $(\gamma_{\pm})_1$  与同浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液的平均活度系数  $(\gamma_{\pm})_2$  之间的关系为( )。

- A.  $(\gamma_{\pm})_1 > (\gamma_{\pm})_2$       B.  $(\gamma_{\pm})_1 < (\gamma_{\pm})_2$   
C.  $(\gamma_{\pm})_1 = (\gamma_{\pm})_2$       D. 无法比较

7. 下列问题中哪个不能通过电导实验测定得到解决( )。

- A. 求难溶盐的  $K_{sp}$       B. 求离子的平均活度系数  $\gamma_{\pm}$   
C. 求弱电解质的电离度  $\alpha$       D. 测定电解质溶液的浓度

8. 对于  $\text{AgI}$  的水溶胶, 当以  $\text{KI}$  为稳定剂时胶团结构式为:  $[(\text{AgI})_n \text{I}^{n-} (n-x)\text{K}^+]^{x-} \cdot x\text{K}^+$ , 其中称为胶粒的是( )。

- A.  $(\text{AgI})_n$       B.  $(\text{AgI})_n \text{I}^{n-}$   
C.  $[(\text{AgI})_n \text{I}^{n-} (n-x)\text{K}^+]^{x-}$       D.  $[(\text{AgI})_n \text{I}^{n-} (n-x)\text{K}^+]^{x-} \cdot x\text{K}^+$

9. 根据统计热力学原理, 298.15 K 时下列化合物中标准摩尔熵最大的化合物是( )。

- A.  $\text{He}$       B.  $\text{Ar}$       C.  $\text{N}_2$       D.  $\text{CO}$

二、填空题:(15分)

1. 有 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , 在 373 K、100 kPa 下, 向真空蒸发为同温、同压下的水蒸汽, 则此过程:  $\Delta H$  > 零;  $\Delta S(\text{系统})$  > 零;  $\Delta S(\text{环境})$  < 零;  $\Delta G$  = 零。(填: 大于、小于或等于)

2. 1 mol 理想气体从  $p_1, V_1, T_1$  分别经①绝热可逆压缩到  $p_2, V_2, T_2$ ; ②绝热不可逆压缩到  $p'_2, V_2, T'_2$ , 若  $p_2 = p'_2$ , 则  $T'_2$  最高不能超过  $T_2$  温度, 最低不能低于  $T_1$  温度。

3. 298 K, 100 kPa 混合苯和甲苯形成理想液态混合物, 此混合过程  $\Delta V_{m,m}$  等于 零;  $\Delta H_{m,m}$  等于 零;  $\Delta S_{m,m}$  大于 零;  $\Delta G_{m,m}$  小于 零。(填: 大于、小于或等于)

4. 温度  $T$  时, 某反应物每分钟转化的百分数为一常数:  $4 \times 10^{-2}$ 。则该反应转化 50% 时需时 17.33 分钟。

5. 按电池正确表示, 将下列电极构成可逆电池:

(1)  $\text{Cu}^{2+} (b_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cu}(s)$ ;

(2)  $\text{Cu}^{2+} (b_2 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cu}(s)$ ;

电池为:  $\text{Cu}(s) | \text{Cu}^{2+}(b_2) || \text{Cu}^{2+}(b_1) | \text{Cu}(s)$

(1)  $\text{Cl}^- (b_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{AgCl}(s) | \text{Ag}(s)$ ;

(2)  $\text{Cl}^- (b_2 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{AgCl}(s) | \text{Ag}(s)$ ;

电池为:  $\text{Ag}(s) | \text{AgCl}(s), \text{Cl}^-(b_2) || \text{Cl}^-(b_1), \text{AgCl}(s) | \text{Ag}(s)$

6. 已知 473 K 时  $\text{O}_2(g)$  在某催化剂表面上的吸附行为遵从 Langmuir 方程:

$$\Gamma = \frac{55.52 p / [\text{MPa}]}{1 + 12.23 p / [\text{MPa}]} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$

则该温度下  $\text{O}_2(g)$  在该催化剂表面上的饱和吸附量:  $\Gamma_\infty =$  4.54  $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

三、(12分)

1. 已知纯物质的恒压摩尔热容与恒容摩尔热容有如下关系:

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \left[ p + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

某气体服从状态方程  $pV_m = RT(1 + bp)$ , 式中  $b$  为常数。

试证①该气体的  $\left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = bp^2$ ; ②  $C_{p,m} - C_{v,m} = R(1 + bp)^2$ 。

2. 已知在压力  $p^\ominus$  下, 低温时某纯物质完美晶体的摩尔热容是温度的函数:

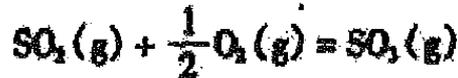
$$C_{p,m}^\ominus(T) = aT^3$$

式中  $a$  为常数; 在温度  $0\text{K} - T$  之间系统无相变化且摩尔热容服从上述

方程。试导出温度为  $T$  时该物质的标准摩尔熵值  $S_m^\ominus(T) = \frac{C_{p,m}^\ominus(T)}{3}$ 。

四、(15分)

已知反应：



在不同温度下的标准平衡常数  $K^\ominus$  为：

|              |      |      |      |
|--------------|------|------|------|
| $T/\text{K}$ | 810  | 900  | 1000 |
| $K^\ominus$  | 31.3 | 6.55 | 1.86 |

设标准摩尔反应焓与温度的关系服从线性方程  $\Delta_r H_m^\ominus = A + BT$ 。

试求：1. 常数  $A$ 、 $B$  值；2. 810 K 时该化学反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

五、(18分)

298 K 时，下列电池的电动势  $E_1 = 0.372 \text{ V}$ ，



已知：1. 298 K 时  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.800 \text{ V}$ ， $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 \text{ V}$ 。

2. 上述电池在 308 K 时电动势  $E_2 = 0.374 \text{ V}$ ，且电动势的温度系数在 298 ~ 308 K 温度范围内可视为常数；

3.  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  溶液离子的平均活度系数  $\gamma_{\pm} \approx 1$ 。

① 写出电极反应与电池反应；

② 计算 298 K 时该电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ ；

③ 计算 298 K 时  $\text{AgAc}$  的溶度积。

$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$   
 $\Delta_r G_m^\ominus = zFE \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$

六、(20分)[注：该题答案在指定题号的答题纸上]

某反应  $aA \rightarrow \text{产物}$ ：

已知该化学反应反应物转化 50% 的时间与反应物的初始浓度成反比，实验测得 298 K 时不同时间反应物的浓度如下：

|   |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t/\text{min}$                            | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
| $c_A / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | 0.085 | 0.073 | 0.065 | 0.058 | 0.052 |

1. 用作图法求出 298 K 时该反应的速率常数  $k_{298}$ ；

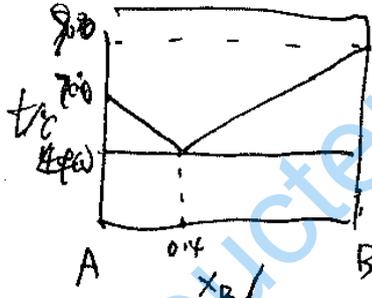
2. 若该反应表观活化能  $E_a = 52.7 \text{ kJ/mol}$ ，求当反应物的初始浓度  $c_{A,0} =$

0.1 mol/dm<sup>3</sup> 时, 反应物转化 50% 需时 3.86 min, 应控制反应温度为多少?

七、(10分)[注: 该题答在指定题号的答题纸上]

若 A、B 两组分可形成液-液完全不互溶的气-液平衡系统。已知纯 A、B 的正常沸点分别为 70°C、90°C, 当系统总组成为  $x_B = 0.40$  时, 在 101.325 kPa 压力下系统的共沸点  $t = 40^\circ\text{C}$ , 此时, 系统内气相组成  $y_B = 0.40$ 。

1. 根据已知条件绘出 A-B 二组分系统的沸点-组成相图(示意图)。
2. 根据所绘制的示意图估算组分 B 在此温度范围的蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_B$ 。



$$P_B^* \cdot x_B = P_B = 0.4 \times P^\ominus$$

$$\therefore P_B^* = P^\ominus$$

北京化工大学物理化学研究生考试试题纸

北京化工大学

2000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, 写在试题纸上均不给分。
2. 答题时可不抄题, 但必须写题号。
3. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红色笔或铅笔均不给分。
4. 为了简化解题, 可作如下近似:

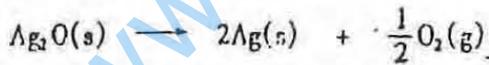
$p^* = 101.325 \text{ kPa} \approx 10^5 \text{ Pa}$

Handwritten notes:  
 $\Delta U_1 = \Delta U_2$   
 $Q_2 = \Delta U_2$   
 $\Delta U = W_1 + Q_1$   
 $W < 0 \therefore Q_1 > Q_2$   
 $Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT$   
 $W_2 = 0$   
 $\Delta H_1 = \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$

一、填空题(16分)

1. 1mol 双原子理想气体由始态 370K、100kPa 分别经(1)等压过程, 经(2)等容过程加热到 473K, 则(1), (2)两个过程下列物理量的关系是  $Q_1 > Q_2$ ,  $W_1 < W_2$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ ,  $\Delta S_1 > \Delta S_2$ 。(填“大于”、“小于”或“等于”)

2. 200°C 时,  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  分解反应为:



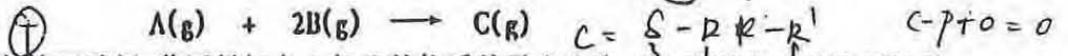
已知 200°C 时固体  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压为 137.8kPa。今让 1mol  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  在 200°C 分解达平衡, 则该过程  $\Delta G = -107 \text{ J}$ ,  $K = 174$ , 反应过程系统与环境所交换的功  $W = -1.66 \text{ kJ}$  (忽略固体的体积, 非设气体为理想气体)。

3. 根据电池反应设计原电池。已知电池反应



所设计的原电池为  $\text{Ag} | \text{AgI}(s) | \text{I}^- || \text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}$

4. 有理想气体反应:



在等温和总压不变的条件下进行, 若原料气中 A 与 B 的物质的量之比为 1:2, 达平衡时系统的组分数  $C = 1$ , 自由度  $f = 0$ 。当温度一定时, 增大压力则  $K$  不变 (填增大、减小或不变), 平衡将 向右 移动 (填向左、向右或不)。

5. 在一个锥形容器中, 放入一滴液体, 如下图所示。试画出接触角  $\theta$ 。因  $\theta < 90^\circ$  (填大于、小于或等于), 则该液体对容器 润湿 (填能或不能)。



6. 有(N, E, V)确定的理想气体, 设分子的运动形式只有三个可及的能级, 它们的能量和简并度分别为:

$$\frac{E_1}{k} = 0k, \quad g_1 = 1$$

$$\frac{E_2}{k} = 100k, \quad g_2 = 3$$

$$\frac{E_3}{k} = 300k, \quad g_3 = 5$$

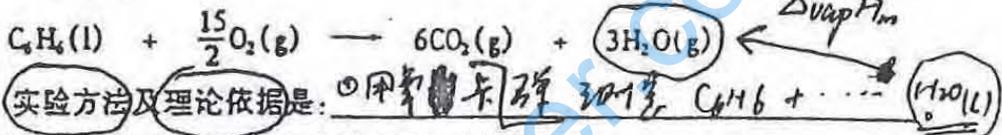
(式中 k 为玻尔兹曼常数)

当温度为 200K 时, 分子的配分函数值为  $1 + 3e^{-1} + 5e^{-3}$ 。在某温度下, 若  $e^{-\frac{E_i}{kT}} \rightarrow 1$  时, 三个能级上最可几分子数之比为  $1:3:5$ 。

$$q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{q}$$

请设计实验测定反应



(不考虑用光谱或波谱方法, 不要求写出实验步骤和实验装置)。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + \dots \quad \text{② 按 } Q_p = Q_{v,m} + \sum \nu_i R T \text{ 计算}$$

二、选择题 (9分)

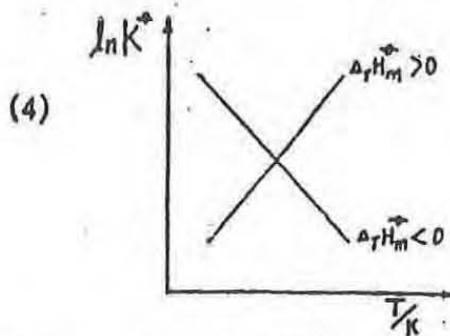
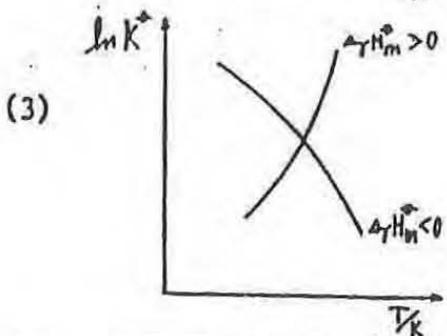
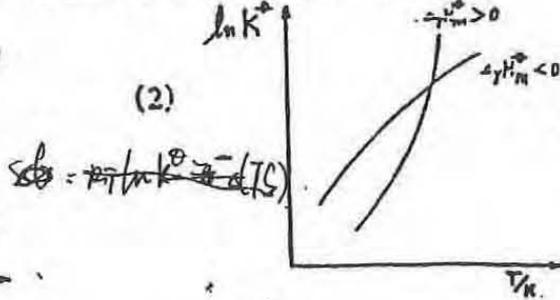
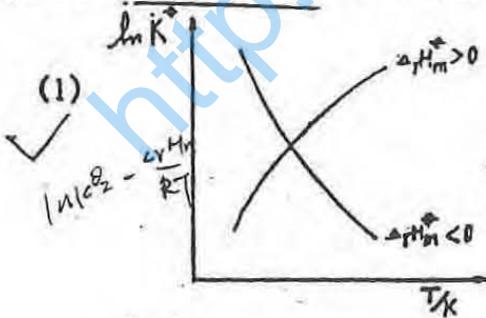
1. 实际气体节流膨胀过程, 正确的结论是  $\Delta V_{ap} H_m$  用压力计测定, 在不同压力下测得的数据

- 绝热恒压过程
- (1)  $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta P < 0$       (2)  $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$  由  $\ln p \sim \frac{1}{T}$
- (3)  $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta P < 0$       (4)  $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta P < 0$  和  $\Delta_{vap} H_m$

2. 某化学反应在恒容、绝热条件下进行, 系统的温度由  $T_1$  升到  $T_2$ , 此过程内能的变化是  $[\Delta U]$

- 若此反应在温度  $T_1$  下恒温、恒容地进行, 其内能的变化是  $\Delta U = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\nu} \times \nu$  [E3]
- (1)  $\Delta U = 0$       (2)  $\Delta U > 0$       (3)  $\Delta U < 0$       (4) 不能确定

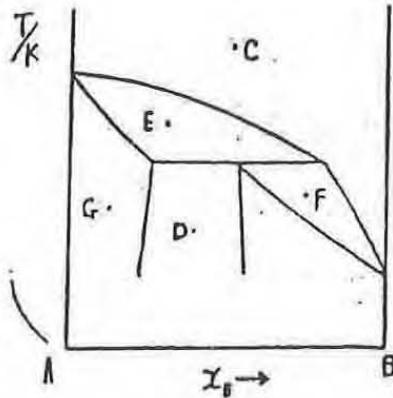
3. 对于理想气体化学反应, 若  $\Delta_r H_m^\ominus$  视为常数, 则  $\ln K^\ominus$  与  $T$  的关系中, 正确的是 [ ]



北京化工大学研究生考试试题纸

4. 某二组分凝聚系统相图如下(系统点与相点合一的是) [ ]

- 2) (1) D点, C点 (2) G点, C点 (3) E点, F点 (4) G点, F点



$$\ln = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \ln}{\partial C} \right) T$$

5. 等温等压下将一定质量的水, 由一个大水球分散为许多小水滴时, 以下的物理量中保持不变的有 [ ]

- (2) (1) 表面 Gibbs 函数 (2) 表面张力 (3) 液面上的附加压力 (4) 饱和蒸气压

6. 在一支干净的水平放置的玻璃毛细管中部注入一滴纯水, 形成一自由移动的液柱, 然后用微量注射管向液柱左侧注入少量 KCl 水溶液, 设润湿性质不变, 则液柱将 [ ]

- (1) 不移动 (2) 向右移动 (3) 向左移动 (4) 无法确定

7. 某化学反应的速率方程式为:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2} (k_1 C_A^2 - k_2 C_B) - k_3 C_B$$

则该反应的机理为 [ ]

- (1)  $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_3} C$  (2)  $2A \xrightarrow{k_1} B \xrightleftharpoons[k_2]{k_3} C$   
 (3)  $2A \xrightarrow{k_1} B, B + C \xrightarrow{k_2} D$  (4)  $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B \xrightarrow{k_3} C$

8. 反应  $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$  在某温度下进行。当无催化剂存在时, 反应的表现活化能为  $E_a$ , 标准平衡常数为  $K'$ ; 若加入催化剂后, 反应速率加快(表现指前因子不变), 此时反应的表现活化能为  $E_a'$ , 标准平衡常数为  $K'$  则 [ ]

- (1)  $E_a = E_a', K = K'$  (2)  $E_a < E_a', K > K'$   
 (3)  $E_a > E_a', K = K'$  (4)  $E_a > E_a', K > K'$

三、(15分)

1mol 单原子理想气体从 300K、300kPa 的始态, 沿  $TV = \text{常数}$  的途径可逆膨胀到 100kPa 的终态, 求该过程的  $W, Q, \Delta U, \Delta H$  和  $\Delta S$ 。

四、(15分)

已知  $CCl_4(l)$  的蒸气压与温度的关系为  $\ln p/p_a = -\frac{3637.1}{T/K} + C$ , 其正常沸点为 350K。100℃ 时

$$\ln p/p_a = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

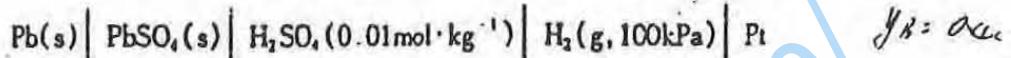
# 北京化工大学研究生考试试题纸

SnCl<sub>4</sub>(l)的饱和蒸气压 p<sub>s</sub><sup>\*</sup> = 6.66kPa。若 CCl<sub>4</sub>(l)与 SnCl<sub>4</sub>(l)组成理想液态混合物,在 100kPa 的力下,加热该液态混合物至 100℃时开始沸腾。86.4

1. 计算 CCl<sub>4</sub>(l)的摩尔气化热 Δ<sub>m</sub>H<sub>g</sub><sup>\*</sup> 及正常沸点时的摩尔气化焓 Δ<sub>m</sub>S<sub>g</sub><sup>\*</sup>; ΔS<sub>g</sub><sup>\*</sup> = Δ<sub>m</sub>H<sub>g</sub><sup>\*</sup> / T<sub>b</sub>
2. 绘出此二组分液态混合物在 100℃时的蒸气压-组成图(示意图)(绘图时以 A 代表 CCl<sub>4</sub>, B 代表 SnCl<sub>4</sub>);

3. 计算该液态混合物在 100kPa, 100℃下的平衡液相组成及沸腾时第一个气泡的组成。

五、(15分)  $P = P_A^*(1-x_B) + P_B^*x_B \Rightarrow x_B = 0.7348$   $P y_B = P_B^* x_B$   
已知电池



25℃的电动势为 0.1705V。有关物质在 25℃的标准摩尔生成吉布斯函数为:

Δ<sub>f</sub>G<sub>m</sub><sup>\*</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)) = -742.99kJ·mol<sup>-1</sup>

Δ<sub>f</sub>G<sub>m</sub><sup>\*</sup>(PbSO<sub>4</sub>(s)) = -811.24kJ·mol<sup>-1</sup>



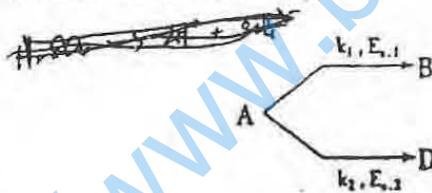
1 写出电极反应和电池反应: Pb(s) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → PbSO<sub>4</sub>(s) + H<sub>2</sub>(g)

2. 求 25℃时的标准电极电势 E<sup>\*</sup>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> | PbSO<sub>4</sub>(s) | Pb): Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>\*</sup> = -zFE<sup>\*</sup> = zFE<sup>\*</sup>

3 求 25℃时, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在浓度为 0.01mol·kg<sup>-1</sup>溶液中的 a<sub>±</sub> 和 γ<sub>±</sub>。

六、(18分)  $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\pm}} \Rightarrow a_{\pm} = \frac{1}{e^{-zFE^0/R}}$

1. 在一恒容反应器中,进行某反应,其机理如下:



$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} = 2$   
 $\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_A$   
 $\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A$   
 $\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A$

(1)实验测得 50℃时,产物 B 与 D 的物质的量浓度之比  $\frac{C_B}{C_D} = 2$ ,且该比例不随时间变化。当

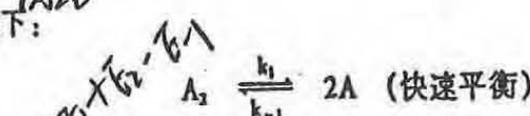
反应进行 10min 时, A 的转化率为 50%,求速率常数 k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub>。

(2)若温度为 60℃时,实验测得  $\frac{C_B}{C_D}$  恒为 3,试求活化能 E<sub>a1</sub> 与 E<sub>a2</sub> 之差。

A<sub>2</sub>

$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} = 3$   
 $\frac{A_1 e^{-E_1/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}} = 3$   
 $= e^{-(E_1 - E_2)/RT}$

已知反应机理如下:



(1)证明该反应的速率方程式为:

$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_2 C_A^2 C_{B_2}$  由平衡常数法:  $k_1 C_{A_2} = k_{-1} C_A^2$

$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_2 C_A C_{B_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_{A_2} C_{B_2}$

(2)若 A<sub>2</sub> 及 B<sub>2</sub> 的初始浓度皆为 0.01mol·dm<sup>-3</sup>,且在某反应温度下表观速率常数 = k<sub>a</sub> C<sub>A\_2</sub> C<sub>B\_2</sub>

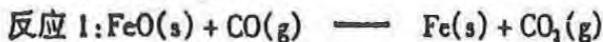
k<sub>a</sub> = 1.60min<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>,求半衰期:  $t_{1/2} = \frac{1}{k_a C_{A_2}}$

$-\frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{1}{2} k_a C_{A_2} C_{B_2}$

# 北京化工大学研究生考试试题纸

七、(12分)

已知下列两反应：



的标准平衡常数分别为  $k_1^*$ 、 $k_2^*$ ，它们与温度的关系如下：

| $\frac{T}{K}$ | $k_1^*$ | $k_2^*$ |
|---------------|---------|---------|
| 873           | 0.871   | 1.15    |
| 973           | 0.678   | 1.77    |

设两反应的  $\Delta_r C_{p,m}$  均为零。试求：

1. 反应 1 和反应 2 的标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$  及  $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$ ；  $-1769$  ,  $3045$

2. 在什么温度下， $\text{Fe}(s)$ 、 $\text{FeO}(s)$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ 、 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{CO}_2(g)$  全可共存于平衡系统中；  $838\text{K}$

3. 上述两反应达平衡后，若温度再上升时，系统中哪些物质可能消失？

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$$

$T \uparrow$  平衡右移

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{array} \right.$

$$k_1 = k_2 \text{ 时}$$

北京化工大学 1999 攻读硕士研究生

物理化学 试题

注意事项:

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试题上均不给分.
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. 为了简化解题, 以下各题可作如下近似:

$$P^{\ominus} = 101.325 \text{ kPa} = 1 \text{ atm} \approx 100 \text{ kPa}$$

一. 选择题 (13 分)

1. 某系统经任一循环过程, 系统与环境所交换的热与温度的关系可表示为:

- (3) (1)  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  (2)  $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$
- (3)  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  (4)  $\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > 1$

2. 有 A、B 两种纯理想气体, 起始分别处于 T、V 相同的两个容器中, 在 T、V 不变条件下混合均匀, 如图:



3. 下列各式中对理想气体何式不为零?

- (4) (1)  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$  (2)  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$
- (3)  $\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T$  (4)  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$
- Handwritten notes: T, H, U; dH = Tds + vdp; T(ds/dP)\_T + v = -T(dv/dT)\_P + v*

4. 在一定温度下, 纯液体 A 的饱和蒸气压为  $P_A^*$ , 在  $P^{\ominus}$  压力下化学位为  $\mu_A^{\ominus}$ , 凝固点为  $T_f^*$ , 当中溶入少量不挥发的溶质形成稀溶液时, 溶剂的蒸气压为  $P_A$ , 化学位为  $\mu_A$ , 在  $P^{\ominus}$  压力下凝固点为  $T_f$ , 则:

- (1)  $P_A^* < P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$
- (2)  $P_A^* \geq P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$
- (3)  $P_A^* > P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} < \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$
- (4)  $P_A^* > P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} > \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$

$$P_A < P_A^* \quad \mu = \mu^{\ominus} + RT \ln P/P^{\ominus}$$

*Handwritten notes: 蒸气压下降, 凝固点降低*

$$\Delta T = T_f^* - T_f = K_f b$$

5. 理想气体化学反应平衡时 ( $\Delta v \neq 0$ ), 加入惰性气体, 平衡不发生移动的条件是

- (2) (1) 恒温恒压 (2) 恒温恒容  
(3) 任意 (4) 绝热恒压

6. 一定温度下, 二元理想溶液中若纯 B 的饱和蒸气压大于纯 A 的饱和蒸气压 ( $P_B^* > P_A^*$ ), 则当  $X_B$  增大气液两相达平衡时, 系统压力

- 3) (1) 不变 (2) 减小  
(3) 增大 (4) 不一定

$$P = P_B^* X_B + P_A^* (1 - X_B)$$

$P_B^* > P_A^*$

7. 电解时, 当一定的电流通过一含有金属离子的电解质溶液时, 在阴极上析出的金属的质量正比于

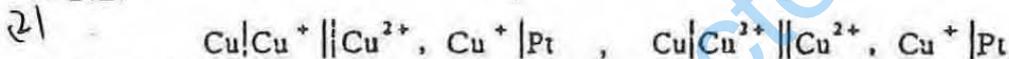
- 2) (1) 阴极表面积 (2) 通过的电量  
(3) 电解质溶液的浓度 (4) 溶液温度

8. 在浓度  $b$  的  $MgSO_4$  溶液中,  $MgSO_4$  的活度  $a$  为:

- 1) (1)  $(b/b^\ominus)^2 r_{\pm}^2$  (2)  $2(b/b^\ominus)^2 r_{\pm}^2$   
(3)  $4(b/b^\ominus)^2 r_{\pm}^2$  (4)  $8(b/b^\ominus)^2 r_{\pm}^2$

$a = a_{\pm}^2$   
 $a_{\pm} = f_{\pm}(b/b^\ominus)$   
 $r_{\pm} = (r_+^{\nu_+} r_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

9. 电池:



当参加电池反应的各物均处在各自标准态时, 此二电池反应均可写作  $Cu + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+$ , 则此二电池

- (1)  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $E^\ominus$  均相同 (2)  $\Delta_r G_m^\ominus$  相同,  $E^\ominus$  不同  
(3)  $\Delta_r G_m^\ominus$  不同,  $E^\ominus$  相同 (4)  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $E^\ominus$  均不同

$\Delta_r G_m^\ominus = -2FE^\ominus$

10. 有一平行反应



$k_{总}$ ,  $E_{总}$  分别表示总反应的表现反应速率常数和活化能, 则必存在的关系式是

- (1)  $E_{总} = E_1 + E_2$  (2)  $E_{总} = k_1 E_1 + k_2 E_2$   
(3)  $k_{总} E_{总} = k_1 E_1 + k_2 E_2$  (4) 都不对

11. 对于 (N.U.V) 一定的定域子系统, 粒子在能级上的某种分布 D 所拥有的微观状态数  $W_D$  为:

(1)  $W_D = N! \prod_i \frac{n_i!}{n_i!}$  (2)  $W_D = \prod_i \frac{n_i!}{n_i!}$  离域子系统

(3)  $W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$  (4)  $W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

12. 气体在固体上的吸附服从兰格缪尔 (Langmuir) 等温吸附方程时, 饱和吸附量随温度上并而

- (1) 减小  
(3) 不变

- (2) 增加  
(4) 不一定

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_0 b P}$$

13. 组分 A 与组分 B 形成完全互溶系统, 在一定温度下, 若纯 B 的饱和蒸气压大于纯 A 的饱和蒸气压 ( $P_B^* > P_A^*$ ), 当此二组分构成的混合液, 处于气液平衡时

- (1)  $y_B > x_B$   
(3)  $y_B = x_B$

- (2)  $y_B < x_B$   
(4) 可能  $y_B < x_B$

二、填空题 (12分)

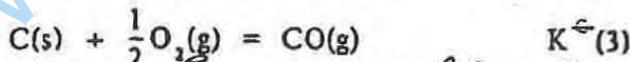
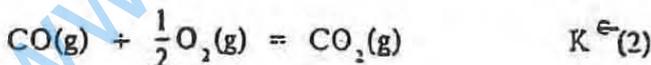
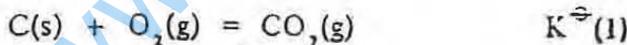
1. 影响亨利常数的主要因素是 溶剂性质, 通常当温度升高, 亨利常数 k (填上升, 下降或不变)。

2. 化学反应的等温方程式  $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln J$  中用来判断反应进行方向的物理量是  $\Delta_r G_m$ , 用来判断反应进行限度的物理量是  $\Delta_r G_m^\ominus$   $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

3. 三维平动子各能级的能量与系统的体积有关, 当温度一定时, 体积越大, 平动各能级的能量 ↓, 在系统总能量一定时, 体积越大粒子可能占据的能级 ↑, 粒子的量子状态也就 ↑。

4. 液滴越小, 饱和蒸气压 ↑, 而液体中的气泡越小, 气泡内液体的饱和蒸气压 ↓。

5. 下列反应的平衡常数分别为:



则三个平衡常数间的关系为  $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$

$$\frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = K_3^\ominus \quad \frac{dK}{dT} = -\frac{\Delta_a}{RT^2}$$

6. 在温度  $t = 27.0^\circ C$  的恒温槽中, 测定某反应的表观速率常数  $k_a$ , 已知该反应的活化能  $E_a = 75.0 kJ \cdot mol^{-1}$ , 若恒温槽温度波动为  $\pm 1.0^\circ C$ , 则测得的  $k_a$  相对误差为  $\pm 10\%$ 。

胶体系统的光学性质有 丁达尔效应 电学性质有 电泳、电渗、流动电势、沉降电势。

三、(15分)

1 mol, 400K, 3.282 dm<sup>3</sup>, 10<sup>5</sup> Pa 的 N<sub>2</sub> 气 (视为理想气体,  $C_{v,m} = \frac{5}{2} R$ ) 分别经绝热可逆膨胀与绝热反抗恒外压膨胀到终态, 已知此二过程的内能改变值均为  $\Delta u = -415.7 J$ , 请分别求出此二过程终态的温度、压力以及它们的状态变化时的  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 。

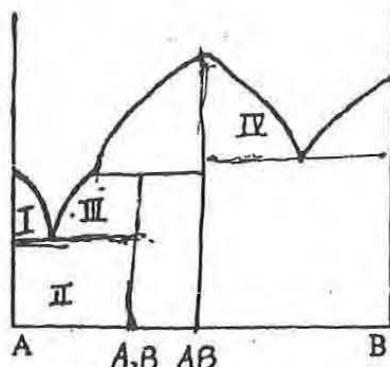
四、(15分)

某两种金属 A 与 B 所形成的凝聚系统相图如下, 但此图未画完整。

1. 请将此示意图补全;

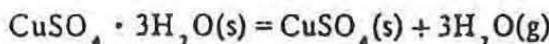
2. 请将图中标区域的相数、相态和条件自由度数填入下表:

| 相区  | 相数 | 相态              | 条件自由度 |
|-----|----|-----------------|-------|
| I   | 2  | $S_A + L$       | 1     |
| II  | 2  | $S_A + S_{A+B}$ | 1     |
| III | 2  | $S_{AB} + L$    | 1     |
| IV  | 2  | $S_{AB} + L$    | 1     |



五. (15) 分

反应



已知在 25°C 和 50°C 时反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  分别为  $10^{-3}$  和  $10^{-4}$ , 设此反应  $\Delta_r C_p = 0$ .

1. 该系统的组分数、相数、自由度各为几?

2. 试计算此反应在 50°C 时  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ ;

3. 在 25°C, 5 dm<sup>3</sup> 的容器中有 0.01 mol  $\text{CuSO}_4(s)$ , 现须通入多少  $\text{H}_2\text{O}(g)$  使之完全转化为三水化合物. 设  $K^\ominus = 10^{-6}$ .

六. (15) 分

已知反应



$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -1.957 \times 10^3 + 56.90T \quad (\text{J/mol})$$

1. 求此反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $\Delta_r C_p$ ;

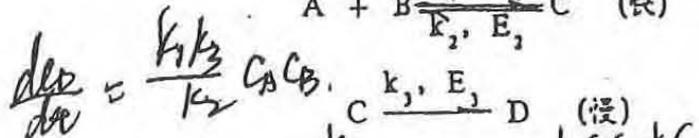
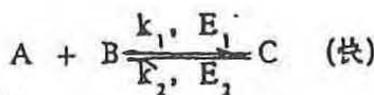
2. 将上述反应设计成电池;

3. 求  $p_{\text{H}_2} = 0.5 p^\ominus$  时, 电池在 25°C 的电动势以及该电池在 25°C 可逆放电 1F 时, 与环境交换的热量.

七. (15) 分

某反应  $A + B \rightarrow D$

已知该反应机理为:



1. 求生成产物 D 的速率方程.

2. 该反应表观活化能与基元反应活化能之关系.

3. 在 25°C, 反应开始时  $C_A = C_B$ , 当反应物转化 2.9% 需要 50 min, 而在 55°C 时转化 2.9% 需要 12 min. 请问在 10°C 时, 使反应物转化 50% 需要多少时间?

Handwritten calculations for problem 7:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C$$

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C \Rightarrow C_C = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 \frac{k_1 C_A C_B}{k_2} = k C_A C_B$$

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$