



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

{ 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ÓWÔV^!• 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
2. 选择下述正确的结论:  
A. 理想气体恒容且  $W=0$  的过程  $\Delta H = n \int_1^2 n C_{V,m} dT$   
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  $\Delta H = n \int_1^2 n C_{V,m} dT + V(\Delta p)$
3. 下列各式中只适用于理想气体的有\_\_\_\_\_  
A.  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$   
B.  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$   
C.  $pV^\gamma = \text{常数}$  ( $\gamma$  为任意数)  
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.  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p$  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.  $G$   $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
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.  $3.175 \times 10^{-3}$   
 $b_{\pm} = (b_+^{v_+} b_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$   
 $b_{\pm} = 2 \times b$   
 $b_{\pm} = 4 \times 10^{-3}$
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.  $k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B c_C$  B.  $k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B c_C$   
C.  $-k_1 c_A + k_{-1} c_B + k_2 c_B c_C$  D.  $k_1 c_A - k_{-1} c_B + k_2 c_B c_C$
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 101.325 kPa, 317.5 K 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  $\gamma_B=$  \_\_\_\_\_。
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℃ 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℃ 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  $0.025 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ )
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 40 Pa 时, 覆盖度  $\theta=0.05$ , 当  $\theta=0.5$  时苯蒸汽的蒸汽压力为 \_\_\_\_\_ Pa。
12. 已知 HI 的光解反应机理为:
- $$\begin{aligned} \text{HI} + h\nu &\rightarrow \text{H}\cdot + \text{I}\cdot \\ \text{H}\cdot + \text{HI} &\rightarrow \text{H}_2 + \text{I}\cdot \\ 2\text{I}\cdot + \text{M} &\rightarrow \text{I}_2 + \text{M} \end{aligned}$$
- 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℃ 时 B 的饱和蒸汽压为 40kPa, A 的正常沸点为 60℃, 摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  为 8214 J·mol<sup>-1</sup>.

(1) 求 90℃ 时的  $p_A^*$ ?  $\ln \frac{p_A^*}{p_B^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right)$  (2分)

(2) 90℃ 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℃, 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  $m_l, m_g$ .

3. (20 分)

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

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

$\Delta_r H_m = 40.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ HCl}$  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℃ 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℃ 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℃ 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.

最大正偏差: 蒸汽总压对理想情况为正偏差, 但在某一组成范围内, 混合物  
 (Y>1) 而其蒸汽压比理想情况还大。  
 最大负偏差: 蒸汽总压对理想情况为负偏差, 但在某一组成范围内, 混合物  
 (Y<1) 而其蒸汽压比理想情况还小。  
 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。

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

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = Y_A \cdot Y_A^*$$

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

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.  $\frac{V}{C_p}$ 。

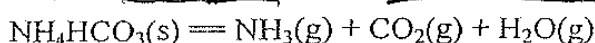
4. 已知在 318K 时丙酮(A)的蒸汽压  $p_A^* = 43.06 \text{ kPa}$ 。今有丙酮(A)—三氯甲烷(B)二组元液态混合物, 在该温度下达气液平衡时, 液相中三氯甲烷(B)的摩尔分数为  $x_B = 0.30$  时, 气相中丙酮(A)的蒸汽压  $p_A = 26.77 \text{ kPa}$ , 若以纯液体为标准态, 则此液态混合物:

- 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:



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

$$C = 3 - 1 - 1 = 1 \quad F = C + P - 1 = 1 + 2 - 1 = 2$$

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.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$ ;    ☐ 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;    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  $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 。

- 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:

- 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:

- 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。

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  
物理化学  
 $W_2 = -P^\circ(\Delta V) = -P^\circ V_{g2} = +P^\circ \times V_{g2} = -P^\circ \frac{nRT_2}{P^\circ} = 630 \times (-8.315)$

Hg(l, 630K)

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

$V_2 = \frac{nRT_2}{P^\circ} \quad V_3 = \frac{nRT_3}{P^\circ}$

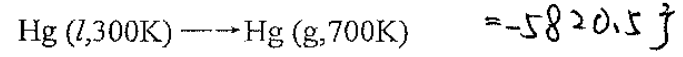
$W_3 = -P^\circ(V_3 - V_2) = -P^\circ \left( \frac{nRT_3 - nRT_2}{P^\circ} \right)$

Hg(g, 630K)  $\xrightarrow{3}$  Hg(g, 700K)

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

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

试求 1mol 汞恒压  $P^\circ$  下, 发生下列过程的  $W$ ,  $\Delta S$ 。



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

三. (18 分) 已知下列三个反应在 298.15K 达到平衡, 气相中水的分压为:

序号	反应	$\frac{P}{\text{kPa}}$
1	$\text{CuSO}_4(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$	0.107
2	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$	0.747
3	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$	1.040

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

1. 求上述反应在 298.15K 时标准平衡常数  $K^\circ$  和  $\Delta_r G_m^\circ$ :

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?

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

择的反应中系统能稳定存在的物质是什么?

四. (15 分)  $\text{H}_2\text{O}; \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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

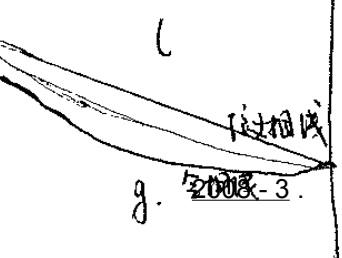
饱和蒸汽压为  $p_B^* = 66.66 \text{ kPa}$ 。

1. 计算  $\text{CCl}_4(\text{A})$  的摩尔汽化热  $\Delta_{vap}H_m$  和摩尔气化熵  $\Delta_{vap}S_m$ ;

2. 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;

3. 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。



$P_g = P_A + P_B = 100 \text{ kPa}$

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

北化人论坛 (http://www.bucter.com) 倾情奉献  $x_A = 0.269$



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. 计算反应的表现活化能。

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

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

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

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。

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

# 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)

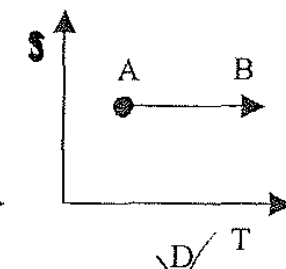
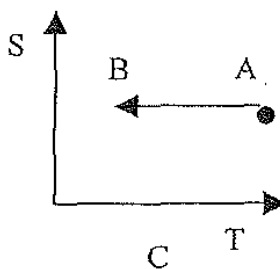
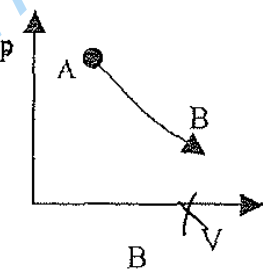
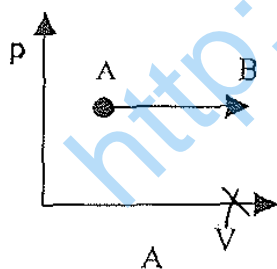
2. 戊烷的标准摩尔燃烧焓为  $-3520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓分别为  $-395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则戊烷的标准摩尔生成焓为：  
 $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$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

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  $K^\ominus$ ：

- A. 4.60 B. 460 C. 0.046 D. 0.46  
 计算： $K^\ominus = \left(\frac{4.6}{100}\right)^1 = 0.046$

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



$T_2 > T_1$   
 or  $T_B > T_A$

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，

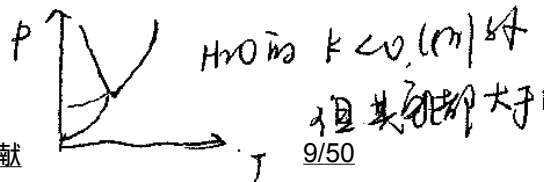
反应进度  $\xi$  为：

- A. 0.25mol B. 0.50mol C. 1.0mol D. 4.0mol  
 计算： $\xi = \frac{\Delta n}{\nu} = \frac{0.5}{2} = 0.25$

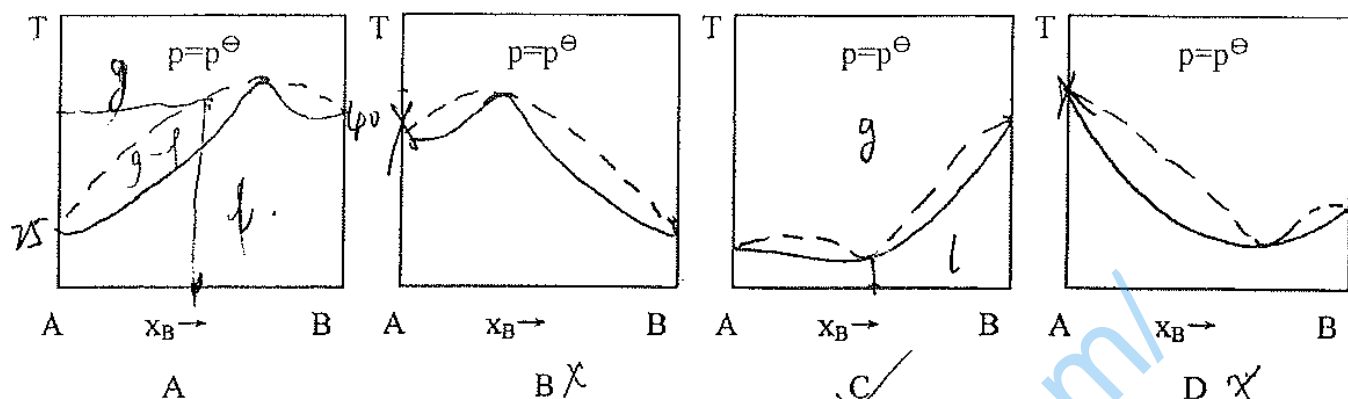
- (6) 单组分系统相图中，固液平衡线的斜率  $\frac{dp}{dT}$  的值应为：

- 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  $25.0\text{kPa}$  和  $40.0\text{kPa}$ 。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  $p_A=15.0\text{kPa}$ ,  $p_A = p_A^* \cdot x_A$  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:  $< 25\text{kPa}$ .



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	$\rightarrow 1/2$	$t_{1/2} = \frac{1.73}{k}$
$t_{1/2}/\text{min}$	2.0	4.0	8.0	$\rightarrow 0/2$	$t_{1/2} = \frac{1}{k P_{A_2,0}}$

则该催化剂反应为:

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

9.  $\text{CO}$  与  $\text{N}_2$  的分子质量  $m$  相同, 若忽略  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  分子的振动运动对熵的贡献的差别, 则  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  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  $298\text{K}$  时, 平面水面上水的饱和蒸汽压为  $3.168\text{kPa}$ , 在相同温度下, 若小水滴半径为  $3\text{nm}$ , 此时, 水的饱和蒸汽压是该温度下平面液体水和蒸汽压的倍数为:

(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  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是: C

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

12. 由  $2\text{mol A}$  和  $2\text{mol B}$  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

$$p_A = p_A^* x_A = p_B^* y_B$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_A^* y_A$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{90}{30} = 3$$



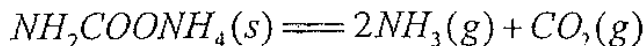
✓ A. 是热力学上的不稳定系统

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

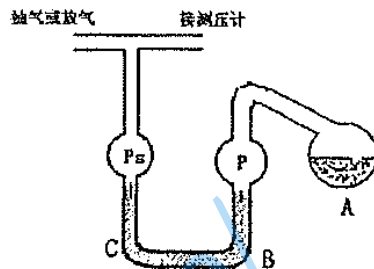
15. 测定蔗糖水解反应速率常数用物理法在线测定浓度, 所用物理仪器是:

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。

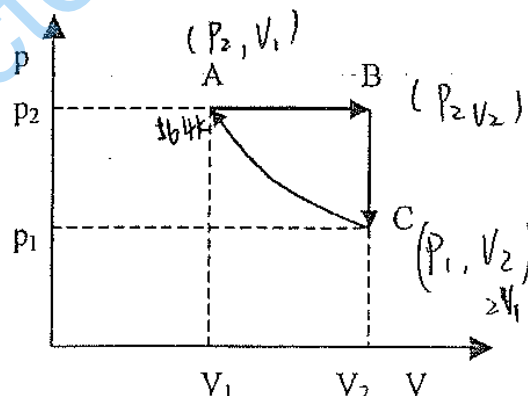
已知:  $T_A = 546\text{K}$ ,  $p_2 = 2p_1$ ,  $V_2 = 2V_1$ 。试求:

(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  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) = \text{CuSO}_4(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$

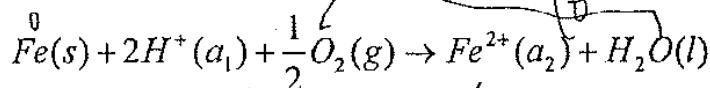
该反应的标准平衡常数在 298K 和 323K 时分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$ 。

(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?

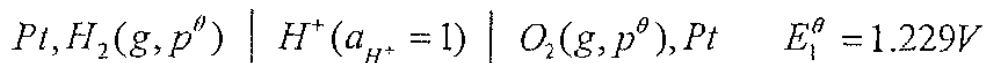
(3) 设反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 求 323K 时上述分解反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ ,  $\Delta_r S_m^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

(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。

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

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

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.  $\alpha\text{-HgS(s)}$  较  $\beta\text{-HgS(s)}$  稳定; B. 反应达到平衡;  
C.  $\beta\text{-HgS(s)}$  较  $\alpha\text{-HgS(s)}$  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.  $\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ ;

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

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

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



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

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.  $q_e$ 。

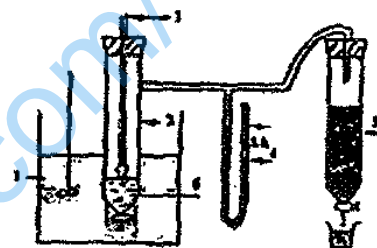
9. 298K 时, 乙醇水溶液的表面张力随活度的变化率符合下列公式:

$\frac{d\sigma}{da} = (-5.00 \times 10^{-4} + 4.00 \times 10^{-4} a) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 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高, 正交硫的熔点随着压力的降低而下降 (填上升或下降)。

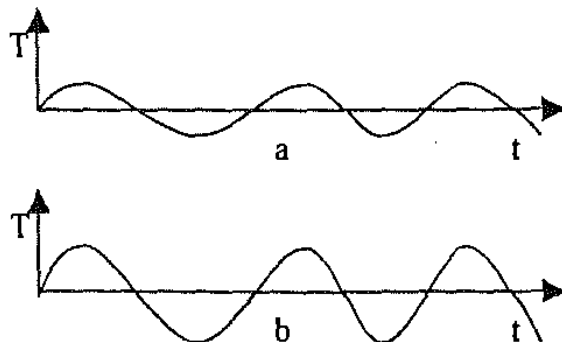
4. 有反应  $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , 该反应设计为电池:  $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ 。298K 时, 已知  $\text{AgCl(s)}$  的溶度积为:  $K_{sp} = 1.75 \times 10^{-10}$ ,  $E^\ominus(\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag})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

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  $\text{N}_2(\text{g})$  的转动特征温度  $\Theta_r = 2.889 \text{ K}$ , 298K 时  $\text{N}_2(\text{g})$  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 增加。(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 ( $p_{\text{外}}=0$ ) 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)

有硼烷脱氢反应:  $5B_2H_6(g) = 2B_5H_9(g) + 6H_2(g)$ 

已知上述物质 298K 时数据如下:

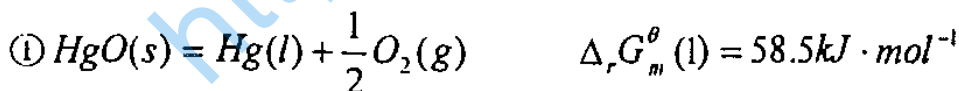
物质	$\Delta_f H_m^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\theta / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$B_2H_6(g)$	31.4	232.88
$B_5H_9(g)$	62.8	275.64
$H_2(g)$	0	130.59

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:

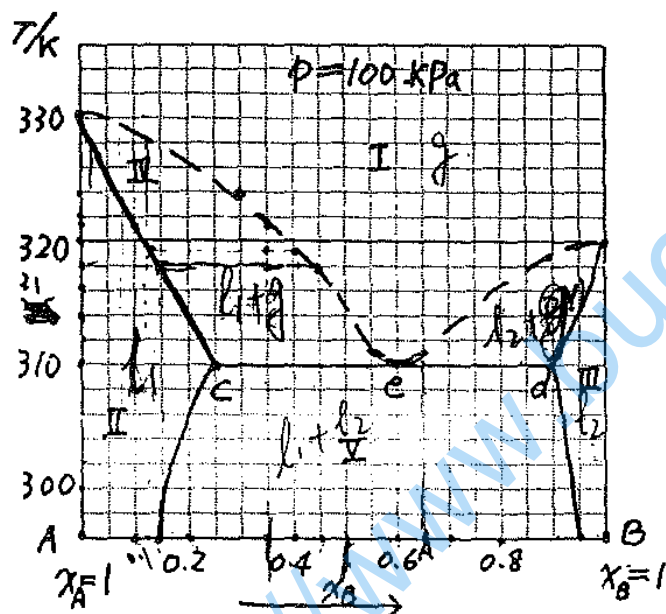
(1) 553K 时, 该反应的表现速率常数  $k(553K)$ ;

(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:



$$F = C - P + 1$$

(1) 请完成下表: (请填在答题纸的表中)  $= 3 - P$

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  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = (B)$   $\begin{matrix} V \\ S \\ H \\ G \\ T \\ P \end{matrix}$
- 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:

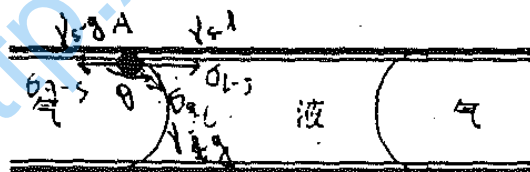
电解质	$KNO_3$	$MgSO_4$	$Al(NO_3)_3$
聚沉值/ $mol \cdot dm^{-3}$	50	0.81	0.095

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)

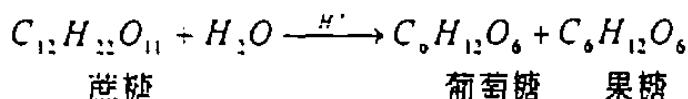
1.  $1mol$  理想气体从  $p_1=0.5MPa$  节流膨胀到  $p_2=0.1MPa$  时的熵变为  $\Delta S =$   $138 J \cdot K^{-1}$ .
2.  $60^\circ C$  时, 某液体 A 的饱和蒸汽压是液体 B 饱和蒸汽压的 2 倍。A、B 两液体形成理想液态混合物, 当气液平衡时, 若液相中 A 的摩尔分数为 0.5, 则在气相中 B 的摩尔分数为 0.33 0.33.
3. 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为 5; 最大的自由度数为 4; 它们分别是  $T, p, x_A, x_B$  变量。
4. 已知某气相反应  $300^\circ C$ , 低压下的  $K^\ominus = 3.8 \times 10^{-3}$ , 当该反应在  $300^\circ C$ , 高压下进行时的  $K_p^\ominus =$   $4.92 \times 10^{-3}$ , (已知该反应的  $K_\phi = 0.773$ ).
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%, 则该反应的速率常数  $k =$   $6.19 \times 10^{-2} min^{-1}$ .
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  $MgCl_2$  水溶液, 其离子平均活度  $a_\pm$  与电解质活度  $a_B$  之间的关系为  $a_B = a_\pm^3$ .
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  $\theta$ .



(画在指定位置答题纸上)

图

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℃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  $2808 kJ \cdot mol^{-1}$ 。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  $\Delta_r S_m^\theta = 182.4 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵:

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

1. 计算 298K 时  $C_6H_{12}O_6(s)$  的标准熵  $S_m^\theta$ ;
2. 计算 298K 时  $C_6H_{12}O_6(s)$  的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\theta$ ;
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:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ;  $p = \frac{RT}{V_m} + bp$   
 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m} - p \cdot \frac{p_m - bp - p_m}{V_m} = -\frac{bp}{V_m}$
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  $\Delta_r G_m^\theta = [4184 - 5.44(T/K)] J \cdot mol^{-1}$

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

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



### 六、(12 分)

已知  $I_2$  的下列有关数据:

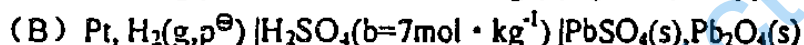
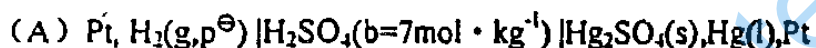
	三相点 O	临界点 C	正常熔点 a	正常沸点 b
T/°C	113	512	114	184
p/kPa	12	11600	100	100

1. 画出  $I_2$  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	自由度数 F
区域	1	1	2
OC 线	1	2	1
O 点	1	3	0

### 七、(22 分)

有电池 (A), (B)



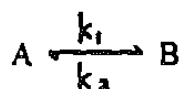
在 298.15K 时测得上述电池电动势分别为  $E_A=0.5655V$ ,  $E_B=1.7501V$ .

已知: (A) 和 (B) 电池的标准电动势分别为  $E_A^\ominus = 0.6152V$ ,  $E_B^\ominus = 1.6849V$ .

1. 写出电池 (A) 和 (B) 的电极反应与电池反应;
2. 计算 298.15K 时  $H_2SO_4$  水溶液 ( $b=7\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 中水的活度。

### 八、(12 分)

某对行反应机理如下:



在某温度下, 已知  $k_1=8.0 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$ ,  $k_2=2.0 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$ , 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, 仅有三个非简并能级 ( $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ ), 已知相邻能级间隔值  $\Delta \epsilon$  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  $n_1/n_0, n_2/n_0$ .
2. 若能量基准定在基态能级, 100K 时粒子的配分函数  $q^\ominus$ ?
3. 100K 时系统的摩尔热力学能  $U_m^\ominus$ ?

# 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.  $p^\ominus = 100\text{kPa} \approx 101.325\text{kPa}$ 。

### 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。

$$\begin{aligned} A &= U - TS \\ G &= H - TS = U + PV - TS \\ G &= A + PV \\ \Delta nRT \end{aligned}$$

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

$\ln p = A - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T}$

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

$Tds + pdV$

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

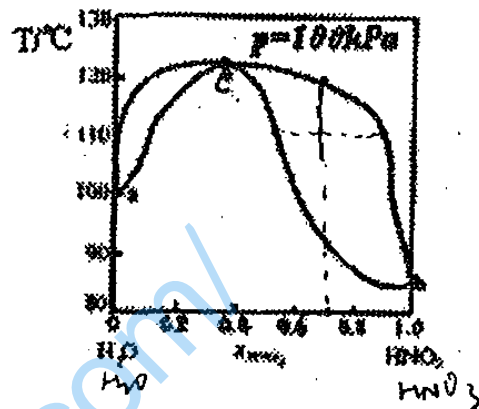
- A. 0.1 B. 0.3 C. 0.5 D. 0.2

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

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.  $q_{ir}$ ,  $q_n$ ,  $q_v$ ,  $q_e$  与  $q_n$  均不变; B.  $q_{ir}$  变化,  $q_n$ ,  $q_v$ ,  $q_e$  与  $q_n$  均不变;  
 C.  $q_n$  不变,  $q_{ir}$ ,  $q_v$ ,  $q_e$  与  $q_n$  均变; D.  $q_{ir}$ ,  $q_n$ ,  $q_v$ ,  $q_e$  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	$E^\circ/\text{V}$
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

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

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

- A.  $1.8 \times 10^{-6}$  B.  $6.96 \times 10^{-7}$  C.  $8.34 \times 10^{-1}$  D. 以上都不对

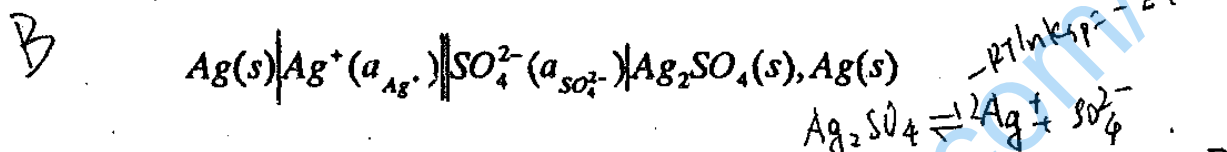
3-1  
 $\Delta_r G_m^\circ = -zFE^\circ$   
 $-zFE_2 + zFE_1 = -RT \ln K^\circ$   
 $(E_1 - E_2)F = \frac{RT}{z}$



$$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{p}^{\circ}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$$

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

22. 298K 和  $p'$  压力下, 有电池如下:



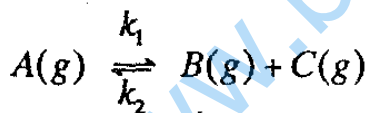
已知:  $E^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}) = 0.627\text{V}$ ,  $E^\circ\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ 。如上电池的  $K_{\text{sp}}$  为:  $B$

- 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  $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ , 若用反应物 A 的分压  $P_A^{0.4}$  对时间  $t$  作图为一一直线, 则该反应的反应级数为: 3

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

24. 有下列反应:



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:  $3.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot \text{p}^0)^{-1}$ 。上述对行反应在 298K 时的平衡常数  $K_p$ : C

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

25. 已知一平行反应, 由两个基元反应构成:  $A \rightarrow B$  的速率常数为  $k_1$ ,  $A \rightarrow C$  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.  $\approx k_1$

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.  $22^\circ$

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)

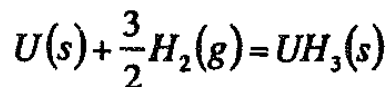
(1) 证明: 温度恒定时气体的热力学能随体积增大而增加, 即:

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

(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  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U_m$ 、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta S_m$ 。

## 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)

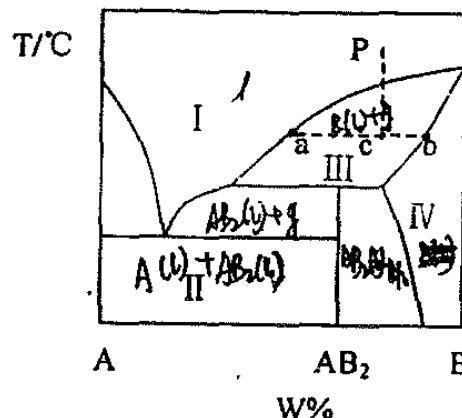
已知 AB 二组分凝聚系统相图如下:

(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

$\alpha(s) + l$

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

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

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

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

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



## 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  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  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:  $E^\ominus\{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}\} = -0.7628\text{V}$ ;  $E^\ominus\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\} = -0.4026\text{V}$ ;  $E^\ominus\{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}\} = -0.2300\text{V}$ . 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.  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Ni}$ ; B.  $\text{Ni} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Zn}$ ; C.  $\text{Cd} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ni}$ ; D.  $\text{Ni} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cd}$ .

## 北京化工大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  $\Delta U$  二 零;  $\Delta H$  二 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;  $\Delta H$  < 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  $[(\text{SiO}_2)_m \cdot n\text{SiO}_3^{2-}]^{2n-} \cdot x\text{H}^+$ 。

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;  $g_r$  3;  $g_v$  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。

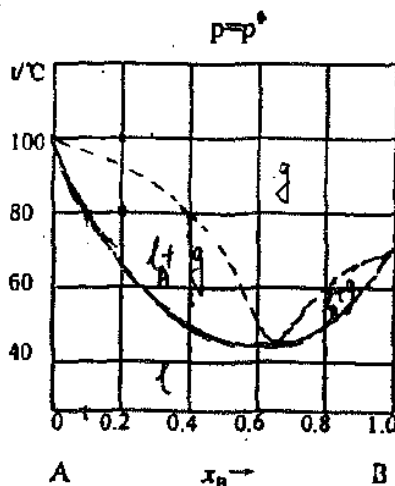
在答题纸的指定位置中完成填空。

(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;

$n_l =$   $\frac{10}{3}$  mol;  $n_g =$  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  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  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  $C_{p,m}/C_{v,m}$ ) 的三种可逆膨胀过程。

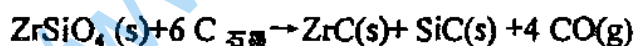
(1) 此三种过程分别是什么过程？

(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	$(\Delta_r G_m^\circ)/J \cdot mol^{-1}$
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  $q^\theta$  值(基态能量规定为零)。

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

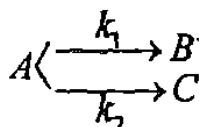
已知  $298K$  时物质的热力学性质如下：

	$AgCl(s)$	$Cl_2(g)$	$Ag(s)$
$\Delta_f H_m^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	-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  $\text{AgCl(s)}$  时与环境所交换的热;
- (4) 计算 298K 时  $\text{AgCl(s)}$  的分解压力。

6. (12 分) 某平行反应, 其机理如下:



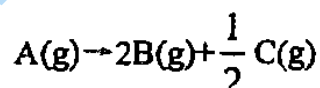
已知: 各基元步骤的反应速率常数  $k$  与温度的关系分别为:

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

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

- (1) 写出总反应的速率方程式;
- (2) 写出反应活化能  $E_a$  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:



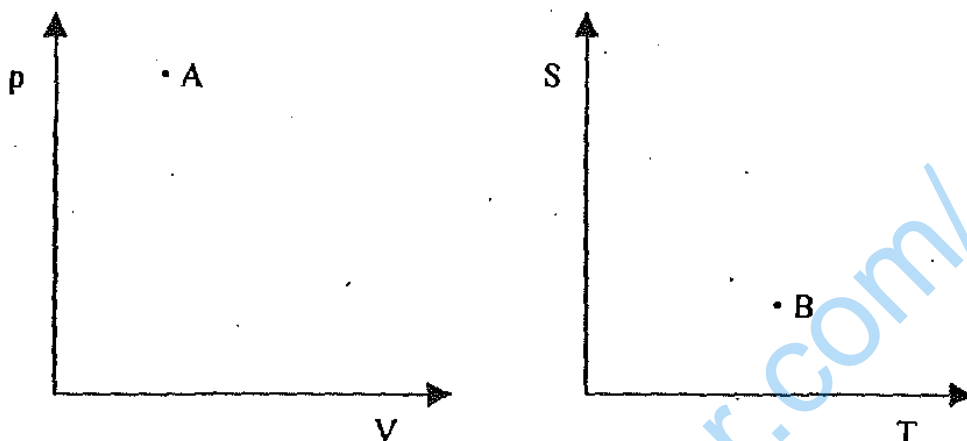
其反应速率常数为  $k=4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

- (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?



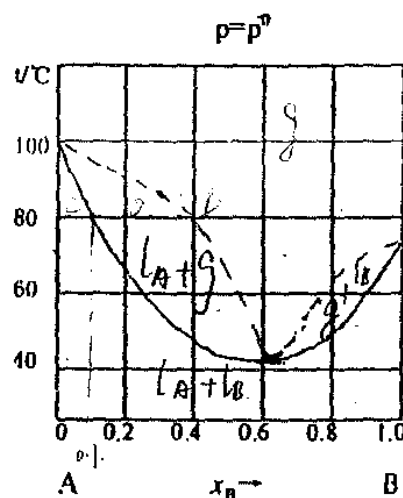
## 北京化工大学研究生考试命题纸

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,  $y_B =$  \_\_\_\_\_;  $x_B =$  \_\_\_\_\_;  $n_l =$  \_\_\_\_\_ mol;  $n_g =$  \_\_\_\_\_ mol.



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

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

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

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

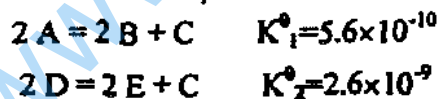
北京化工大学  
2002 年攻读硕士学位研究生入学考试  
物理化学 试题

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  $\Delta G$  小于 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  $p =$   $8.36\text{kPa}$ 。
- 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  $\Delta G_A =$   $0.414\text{J}$ 。

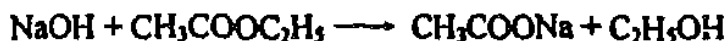
- 5、将反应  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  设计成电池：



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)  $E = 0.627 - 0.799 = -0.172 < 0$ ， $\Delta_r G_m^\ominus = -2FE^\ominus > 0$ 。

- 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  $n_1/n_0 =$   $2/e$ 。

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)

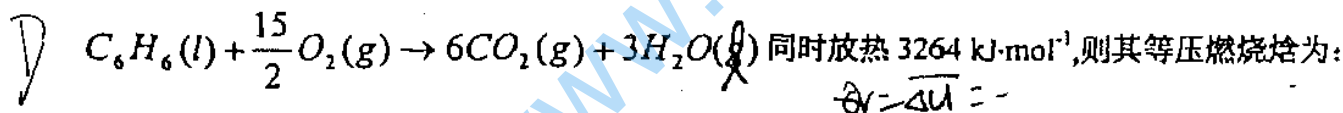
A sample of perfect gas that initially occupies  $15.0\text{dm}^3$  at  $250\text{K}$  and  $101.325\text{kPa}$  is compressed isothermally. To \_\_\_\_\_ kPa pressure must the gas be compressed to reduce its entropy by  $5.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

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.  $298\text{K}$ ,  $p^\circ$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  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.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  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  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 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  $E^\circ\{\text{H}^+/\text{H}_2\} = 1\text{V}$ , 则其他电极的氢标可逆还原电极电势  $E^\circ\{\text{离子/电极}\}$  值与电池标准电动势  $E^\circ_{\text{cell}}$  值将有何变化:

- A.  $E^\circ\{\text{离子/电极}\}$  与  $E^\circ_{\text{cell}}$  各增加  $1\text{V}$ ;  
B.  $E^\circ\{\text{离子/电极}\}$  增加  $1\text{V}$ ,  $E^\circ_{\text{cell}}$  不变;  
C.  $E^\circ\{\text{离子/电极}\}$  与  $E^\circ_{\text{cell}}$  各减小  $1\text{V}$ ;  
D.  $E^\circ\{\text{离子/电极}\}$  减小  $1\text{V}$ ,  $E^\circ_{\text{cell}}$  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  $\begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$  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)

1mol 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  $A = 10^4 \text{Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

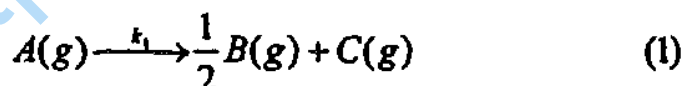
1、请在指定题号的答题纸的图中画出两条可逆途径的 p-V 图：(示意图)

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  $p^*$  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)

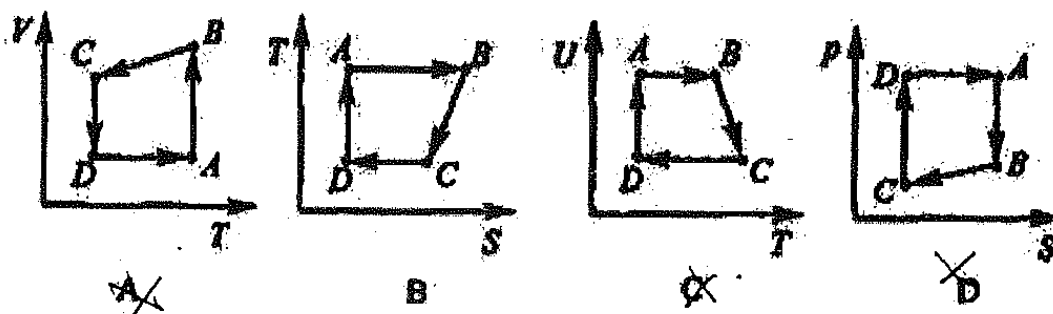
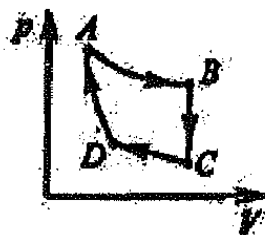
1. 气体能被液化的条件是:

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

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.  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$
- 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  $\Delta V_{m,m}$  二 零;  $\Delta H_{m,m}$  二 零;  $\Delta S_{m,m}$  > 零;  $\Delta G_{m,m}$  < 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:  $4 \times 10^{-3}$ 。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:  $\text{Cu}(s) | \text{Cu}^{2+}(b_1) || \text{Cu}^{2+}(b_2) | \text{Cu}(s)$

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

6. 已知 473 K 时  $\text{O}_2(\text{g})$  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  $\text{O}_2(\text{g})$  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:

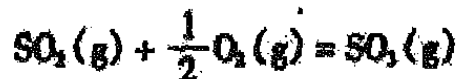
$$C_{p,m}^\ominus(T) = aT^3$$

式中  $a$  为常数; 在温度  $0\text{K} \sim T$  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。

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  $c_{A,0} =$

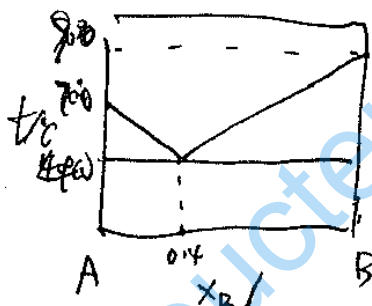


0.1 mol/dm<sup>3</sup> 时, 反应物转化 50% 需时 3.86 min, 应控制反应温度为多少?

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℃、90℃, 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:

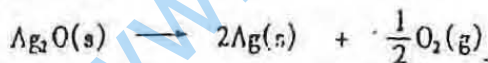
$$1^\circ = 101.325 \text{ kPa} \approx 10^5 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= \Delta U_2 \\ Q_2 &= \Delta U_2 \\ \Delta U_1 &= W_1 + Q_1 \\ W < 0 \quad \therefore Q_1 > Q_2 \\ Q &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \\ W_2 &= 0 \\ \Delta H_1 &= \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \end{aligned}$$

## 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,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解反应为:

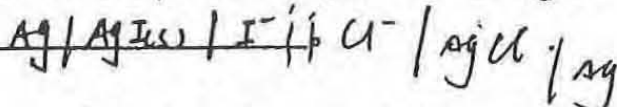


已知 200°C 时固体  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压为 137.8kPa。今让 1mol  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  在 200°C 分解达平衡, 则该过程  $\Delta G =$  -307J,  $K =$  174, 反应过程系统与环境所交换的功  $W =$  -1.66 kJ (忽略固体的体积, 非设气体为理想气体)。

3. 根据电池反应设计原电池。已知电池反应

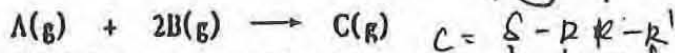


所设计的原电池为



4. 有理想气体反应:

①



$$C = \sum \nu_i - P + R$$

$$C - P + 0 = 0$$

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 向左 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:

$$\frac{\epsilon_1}{k} = 0k, \quad g_1 = 1$$

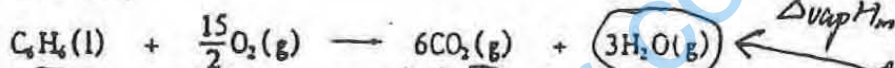
$$\frac{\epsilon_2}{k} = 100k, \quad g_2 = 3$$

$$\frac{\epsilon_3}{k} = 300k, \quad g_3 = 5$$

(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  $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$  时, 三个能级上最可几分子数之比为  $1:3:5$ 。

请设计实验测定反应



的摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\circ$ 。实验方法及理论依据是:

(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)。

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ + \sum \nu_i \Delta_f H_m^\circ$$

二、选择题 (9 分)

1. 实际气体绝节流膨胀过程, 正确的结论是

$$(1) Q < 0, \Delta H = 0, \Delta P < 0$$

$$(2) Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$$

$$(3) Q = 0, \Delta H < 0, \Delta P < 0$$

$$(4) Q = 0, \Delta H = 0, \Delta P < 0$$

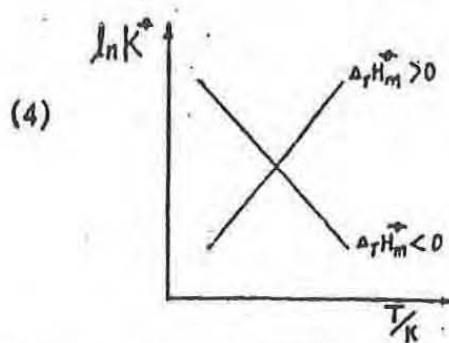
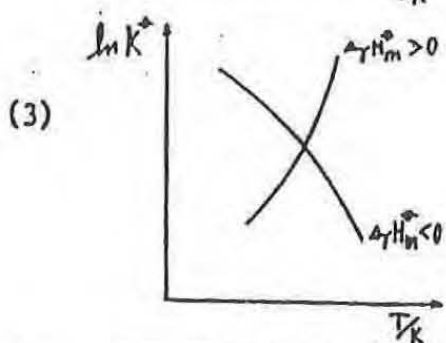
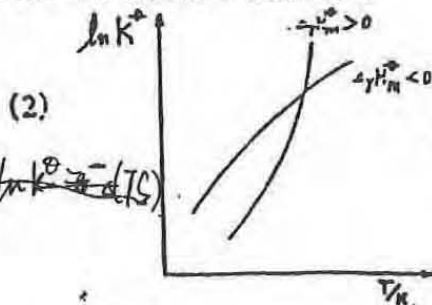
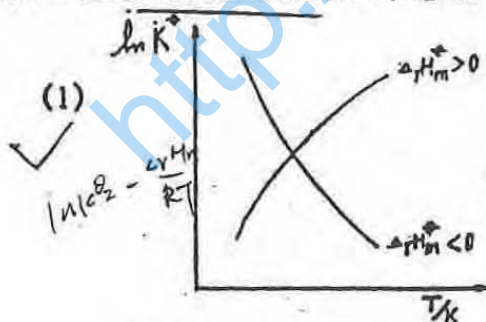
2. 某化学反应在恒容、绝热条件下进行, 系统的温度由  $T_1$  升到  $T_2$ , 此过程内能的变化是

$$(1) \Delta U = 0$$

$$(2) \Delta U > 0$$

$$(3) \Delta U < 0$$

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

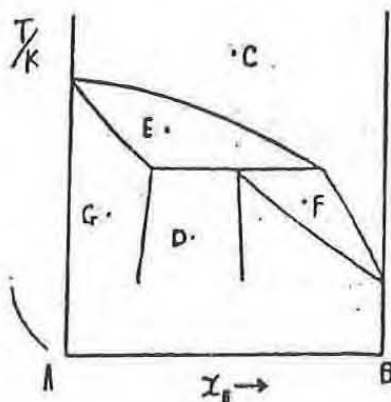




## 北京化工大学物理化学研究生考试试题纸

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



$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_p = - \frac{C}{RT^2} \left( \frac{\partial \ln p}{\partial C} \right)_T$$

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

- (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

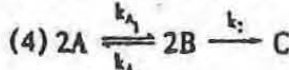
6. 在一支干净的水平放置的玻璃毛细管中部注入一滴纯水, 形成一自由移动的液柱, 然后用微量注射管向液柱左侧注入少量 KCl 水溶液, 设润湿性质不变, 则液柱将

- (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:

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

则该反应的机理为



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  $K^\circ$ ; 若加入催化剂后, 反应速率加快(表观指前因子不变), 此时反应的表现活化能为  $E_a^\circ$ , 标准平衡常数为  $K^\circ$  则

(1)  $E_a = E_a^\circ, K^\circ = K^\circ$

(2)  $E_a < E_a^\circ, K^\circ > K^\circ$

(3)  $E_a > E_a^\circ, K^\circ = K^\circ$

(4)  $E_a > E_a^\circ, K^\circ > K^\circ$

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

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

## 北京化工大学研究生考试试题纸

$\text{SnCl}_4(\text{l})$  的饱和蒸气压  $p_s^* = 66.66 \text{ kPa}$ 。若  $\text{CCl}_4(\text{l})$  与  $\text{SnCl}_4(\text{l})$  组成理想液态混合物, 在  $100 \text{ kPa}$  的力下, 加热该液态混合物至  $100^\circ\text{C}$  时开始沸腾。86.4

1. 计算  $\text{CCl}_4(\text{l})$  的摩尔气化热  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$  及正常沸点时的摩尔气化焓  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\circ$ ;  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ}{T_b}$

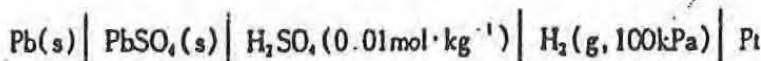
2. 绘出此二组分液态混合物在  $100^\circ\text{C}$  时的蒸气压-组成图(示意图)(绘图时以 A 代表  $\text{CCl}_4$ , B 代表  $\text{SnCl}_4$ );

3. 计算该液态混合物在  $100 \text{ kPa}$ 、 $100^\circ\text{C}$  下的平衡液相组成及沸腾时第一个气泡的组成。

三、(15分)

$$p = p_A^* (1-x_B) + p_B^* x_B \Rightarrow x_B = 0.7348$$

已知电池



$$y_B = a_{\text{H}_2}$$

$25^\circ\text{C}$  的电动势为  $0.1705 \text{ V}$ 。有关物质在  $25^\circ\text{C}$  的标准摩尔生成吉布斯函数为:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})) = -742.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{PbSO}_4(\text{s})) = -811.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



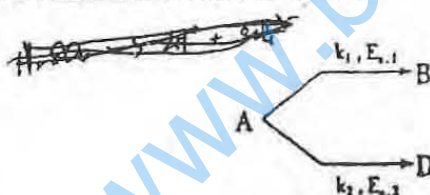
1 写出电极反应和电池反应:  $\text{Pb(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

2. 求  $25^\circ\text{C}$  时的标准电极电势  $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb})$ :  $\Delta_r G_m^\circ = -zFE^\circ = -2F E^\circ$

3 求  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  在浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液中的  $a_{\pm}$  和  $\gamma_{\pm}$ 。

六、(18分)  $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\pm}} \Rightarrow a_{\pm} = \frac{1}{\exp(-\frac{zFE}{RT})}$

1. 在一恒容反应器中, 进行某反应, 其机理如下:

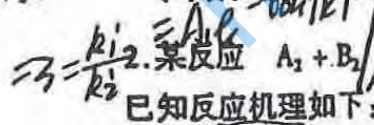


(1) 实验测得  $50^\circ\text{C}$  时, 产物 B 与 D 的物质的量浓度之比  $\frac{C_B}{C_D} = 2$ , 且该比例不随时间变化。当

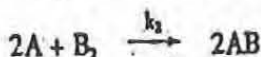
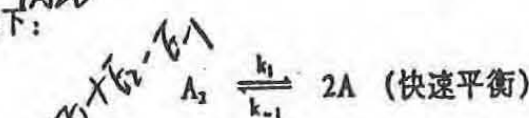
反应进行  $10 \text{ min}$  时, A 的转化率为  $50\%$ , 求速率常数  $k_1$  和  $k_2$ 。

(2) 若温度为  $60^\circ\text{C}$  时, 实验测得  $\frac{C_B}{C_D}$  恒为 3, 试求活化能  $E_{a1}$  与  $E_{a2}$  之差。

已知反应机理如下:



已知反应机理如下:



(1) 证明该反应的速率方程式为:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_2 [\text{A}]^2 [\text{B}_2] \quad \text{由平衡常数法: } k_1 [\text{A}_2] = k_{-1} [\text{A}]^2$$

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_2 C_{\text{A}_2} C_{\text{B}_2}$$

(2) 若  $\text{A}_2$  及  $\text{B}_2$  的初始浓度皆为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 且在某反应温度下表观速率常数  $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$

$k = 1.60 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ , 求半衰期。  $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$

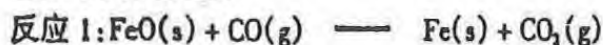
$$-\frac{d[\text{A}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{AB}]}{dt} = \frac{1}{2} k [\text{A}_2] [\text{B}_2]$$



# 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， $\text{Fe(s)}$ 、 $\text{FeO(s)}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ 、 $\text{CO(g)}$ 、 $\text{CO}_2\text{(g)}$  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

$\begin{cases} \text{Fe} \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{cases}$

$$k_1 = k_2 \text{ 时}$$

# 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:

(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:



(1)  $\Delta S = 0$

(2)  $\Delta U \neq 0$

(3)  $\Delta G \neq 0$

(4)  $\Delta P = 0$

3. 下列各式中对理想气体何式不为零?

(1)  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$

(2)  $\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$

(3)  $\left( \frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T$

(4)  $\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$

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 A 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)  $P_A^* > P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} > \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$

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

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

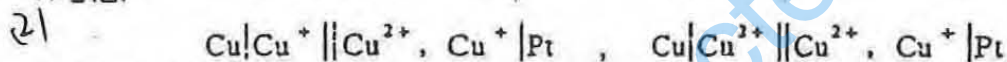
8. 在浓度  $b$  的  $MgSO_4$  溶液中,  $MgSO_4$  的活度  $a$  为:

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

$$a = a_{\pm}^2$$

$$a_{\pm} = r_{\pm}(b/b^\ominus)$$

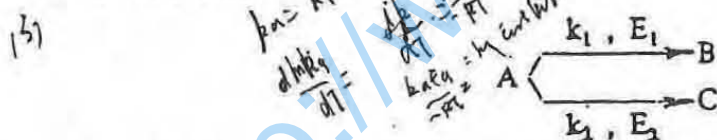
9. 电池:



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

10. 有一平行反应



若  $k_s$ ,  $E_s$  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)  $E_s = E_1 + E_2$  (2)  $E_s = k_1 E_1 + k_2 E_2$   
(3)  $k_s E_s = k_1 E_1 + k_2 E_2$  (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)  $W_D = N! \prod_i \frac{n_i!}{g_i!}$

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

(3)  $W_D = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!}$  (错误)

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



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

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_0} + \frac{1}{f_0 b p}$$

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)

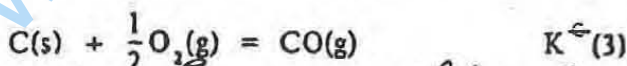
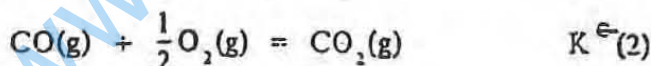
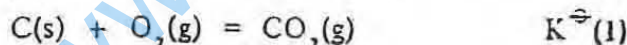
1. 影响亨利常数的主要因素是 溶剂性质, 通常当温度升高, 亨利常数 下降或不变 (填上升、下降或不变)。

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  $K$ 。

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 越低, 在系统总能量一定时, 体积越大粒子可能占据的能级 越多, 粒子的量子状态也就 越多。

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

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  $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$ 。

6. 在温度  $t = 27.0^\circ\text{C}$  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  $E_a = 75.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若恒温槽温度波动为  $\pm 1.0^\circ\text{C}$ , 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, 400 K,  $3.282 \text{ dm}^3$ ,  $10^5 \text{ Pa}$  的  $N_2$  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  $\Delta U = -415.7 \text{ J}$ , 请分别求出这二过程终态的温度、压力以及它们的状态变化时的  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 。

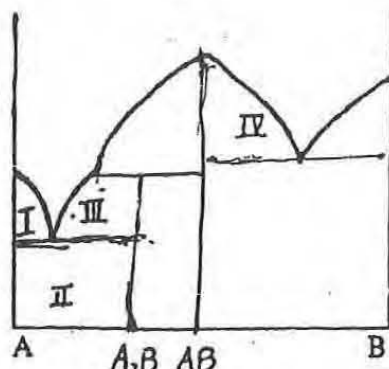
## 四、(15 分)

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;

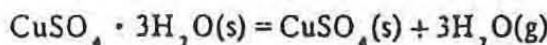
2. 请将图中标区域的相数、相态和条件自由度数填入下表:

相区	相数	相态	条件自由度
I	2	$S_A + L$	1
II	2	$S_A + S_{AB}$	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  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$ ，设此反应  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。

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 CuSO<sub>4</sub>(s)，现须通入多少 H<sub>2</sub>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  $\Delta_r C_{p,m}$ ；

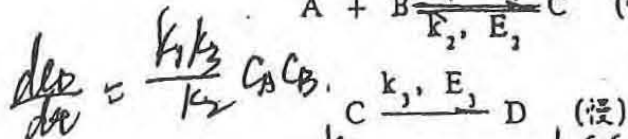
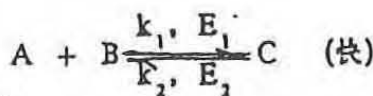
2. 将上述反应设计成电池；

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？