

北京化工大学

2013 年攻读硕士学位研究生入学考试

物理化学试题

注意事项

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

一、选择题(30 分)

1. 下列说法不正确的是

- A. 临界温度是气体能够液化的最低温度
- B. 临界温度下，临界压力是气体能够液化的最低压力
- C. 同种气体在不同温度时的压缩因子可以大于、小于或等于零
- D. 同温度时不同种类气体的压缩因子可以大于、小于或等于零

2. 下列说法正确的是

- A. 1mol 理想气体从同一始态出发分别经绝热可逆和绝热不可逆过程到相同体积时 W 相等
- B. 1mol 两气体分别遵循 $pV_m=C$ 和 $p(V_m-\alpha)=C$ (α 为常数)，等温可逆由 $V_1\rightarrow V_2$ 时 ΔU 相等
- C. 某气体分别经节流膨胀和等外压绝热膨胀过程，温度由 $T_1\rightarrow T_2$ ，系统的 ΔH 相等
- D. 始终态确定后，某实际气态经历等温过程的 ΔA 和 ΔG 相等

3. 对于克—克方程的积分式： $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ ，下列哪些条件不正确

- A. $V_g \gg V_l$ ，忽略 V_l
- B. $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 视为常数
- C. 适用于任何两相平衡
- D. 气体视为理想气体

4. 对于 $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$ ，下列说法正确的是：

- A. 绝热条件下，温度随着压力变化的变化率；
- B. $= \frac{V}{nR}$
- C. 绝热可逆条件下，温度随着压力变化的变化率；
- D. $= \frac{V}{C_v}$

5. 对封闭系统，下列自发性判据不正确的是_____。

- A. 等温且 $W=0$ 的过程： $\Delta A \leq W_{\text{体积}}$
- B. 恒熵恒压且 $W=0$ 过程： $\Delta H \leq 0$

C. 任意过程: $\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \leq 0$ D. 恒熵恒容过程: $\Delta U \leq W$

6. A、B 二组分形成理想稀溶液, 在温度 T 时达气液平衡。该温度下 $p_A^* = 50.0 \text{ kPa}$ 。已知气相中 A 的组成 $y_A = 0.89$, 液相中 B 的组成为 $x_B = 0.15$, 则溶质 B 的亨利常数 $k_{x, B} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

A. 42.5 kPa B. 50.0 kPa C. 47.8 kPa D. 35.0 kPa

7. 对下列化学势表示式或说明不正确的是

A. $\mu_B = \mu_B^\ominus(\text{pg}, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$ 表示理想气体混合物某一组分 B 的化学势

B. $\mu_A = \mu_A^\ominus(l, T) + RT \ln a_A$ 表示理想稀溶液溶剂 A 的化学势

C. $\mu_B = \mu_B^\ominus(\text{pg}, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$ 表示真实气体混合物某一组分 B 的化学势

D. $\mu_B = \mu_B^*(l, T) + RT \ln x_B$ 表示理想液态混合物某一组分 B 的化学势

8. 在温度 T 、 p^\ominus 条件下, $1 \text{ mol N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 发生分解: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$, 达平衡时有 $0.5 \text{ mol N}_2\text{O}_4$ 分解生成 $\text{NO}_2(\text{g})$, 则下列正确的是:

A. 该温度下反应的 $K^\ominus = 1.33$ B. 等温等容条件下加惰性气体平衡向左移动
C. 当反应的总压力增加 10 倍 $K^\ominus = 13.3$ D. 等温等压条件下加惰性气体平衡不移动

9. 已知: $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^\ominus = -0.34 \text{ V}$, $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^\ominus = 0.72 \text{ V}$, 则 $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

A. 1.42 V B. 1.25 V C. 1.06 V D. 0.38 V

10. $0.1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ NaCl}$, BaCl_2 , CuSO_4 水溶液, 离子平均活度系数 γ_\pm 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

A. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) > \gamma_\pm(\text{BaCl}_2) > \gamma_\pm(\text{CuSO}_4)$ B. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) < \gamma_\pm(\text{BaCl}_2) < \gamma_\pm(\text{CuSO}_4)$
C. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) > \gamma_\pm(\text{CuSO}_4) > \gamma_\pm(\text{BaCl}_2)$ D. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) < \gamma_\pm(\text{CuSO}_4) < \gamma_\pm(\text{BaCl}_2)$

11. 定域子系统某分布的微态数 $W_D = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

A. $N! \prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$ B. $N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ C. $\prod_i \frac{n_i^{g_i}}{n_i!}$ D. $\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

12. 溶液中发生表面吸附时, 溶质在表面层的浓度 $c_{\text{表面}}$ 与其本体浓度 $c_{\text{本体}}$ 的关系是:

A. $c_{\text{表面}} > c_{\text{本体}}$ B. $c_{\text{表面}} < c_{\text{本体}}$ C. $c_{\text{表面}} = c_{\text{本体}}$ D. 不能确定

13. 强电解质溶液的电导率随浓度变化的规律为:

A. 随浓度增大而增大 B. 随浓度增大减小

- C. 随浓度增大先减小后增大 D. 随浓度增大先增大后减小

14. 某化学反应，反应物消耗 $3/4$ 是它消耗 $1/2$ 所需时间的 3 倍，则该反应的级数为：

- A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 三级

15. 温度 T 时，将干净毛细管放入含 B 的浓度为 c_1 、 c_2 ($c_2 > c_1$) 的水溶液中，两种溶液在毛细管中上升的高度分别为 h_1 、 h_2 ($h_2 > h_1$)。该溶液中 B 的表面过剩量 Γ

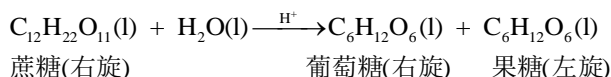
- A. >0 B. <0 C. $=0$ D. 无法判断

二. 简答题(24 分)

1. 以水的液 \rightarrow 气相变为例，举一不可逆相变化的实例（温度和压力要标明具体数据），用公式表示该相变化过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH ，设计的过程用框图表示（不用计算具体数值）。

2. 已知偏摩尔吉布斯函数与偏摩尔焓之间的关系式： $\left[\frac{\partial(G_B/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H_B}{T^2}$ ，证明理想液态混合物混合过程的 $\Delta_{\text{mix}}H=0$ 。

3. 已知蔗糖水解反应：



说明可采用旋光仪测定该反应速率常数的理由？该实验采用了什么方法可以避免测 t_{∞} 时刻的旋光度？若反应 100min 后系统旋光度基本不变，设计合理的测定时间间隔？本实验所用旋光仪是否需要进行零点校正，说明理由？

4. 说明胶体粒子为什么能稳定存在？若将胶体溶液加热或加入其他电解质，对胶体的稳定性会产生什么影响？说明理由。

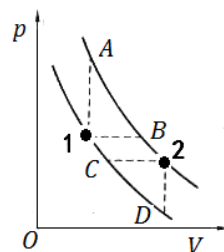
5. 简述光化学反应与热反应的主要区别。

6. 已知双原子分子的振动特征温度为 3219 K，求 2000 K 时振动能级中基态能级的分布分数。

三. 综合题

1. (18 分) 右图中两条线曲线分别为 $T_1=300\text{ K}$ 和 $T_2=600\text{ K}$ 时的等温可逆线。现有 1mol 单原子理想气体分别经历如下四个过程从状态 1 ($p_1=200\text{ kPa}$, V_1) 变化到状态 2 ($p_2=100\text{ kPa}$, V_2)：

①由状态 1 \rightarrow A(p_A 、 V_1 、 T_2) \rightarrow 状态 2；



②由状态 1→B(p_1 、 V_B 、 T_2)→状态 2;

③由状态 1→C(p_2 、 V_C 、 T_1)→状态 2;

④由状态 1→D(p_D 、 V_2 、 T_1)→状态 2;

计算:

(1) 四个过程由状态 1→状态 2 的系统的 ΔU , ΔH ;

(2) 过程①和过程②的 $\Delta S_{\text{系统}}$;

(3) 系统经绝热过程由状态 1→状态 2 的 ΔU , ΔH , ΔS , 由计算结果说明该过程的可逆性;

(4) 比较 $|W_{1\rightarrow A\rightarrow B\rightarrow 1}|$ 与 $|W_{2\rightarrow C\rightarrow D\rightarrow 2}|$ 的大小。

2. (15 分)

反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 标准平衡常数与温度的关系式为:

$$\ln K^\ominus = 21.19 - \frac{10573}{T/[K]}$$

(1) 计算反应温度为 473K, 反应总压为 200kPa 下 PCl_5 的解离度 α ;

(2) 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ (假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 在反应温度区间为常数) 及 473K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$;

(3) 在(1)中平衡条件下, 为防止 PCl_5 进一步解离可以采用的措施有哪些? 给出理由。

3. (13 分)

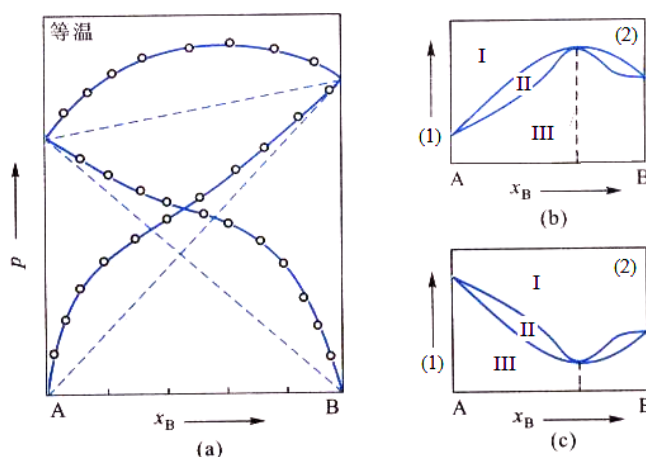
二组分气液平衡相图由(a)图可以绘制出(b)图和(c)图, 如图所示:

(1) 完成下表;

(2) 说明该体系对拉乌尔定律产生的偏差性质;

(3) 某压力下, 现有 2 mol 组成为 $x_B=0.5$ 的该系统混合物, 当精馏进入气液两相区域, 平衡时液相组成和气相组成分别为 0.40 和 0.55, 计算此时液相和气相的物质的量;

(4) 若对(3)中的混合物进行精馏分离, 说明塔顶和塔底分别得到的物质。



	图中(1)处 物理量	图中(2)处 的实验条	区域 I			区域 II			区域 III		
			相数	相态	自由	相数	相态	自由	相数	相态	自由

		件			度数			度数			度数
图(b)											
图(c)											

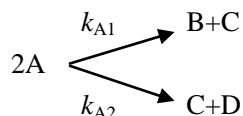
4. (18 分)

电池： $\text{Pb(s)} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{SO}_4^{2-}(a=0.01) \parallel \text{SO}_4^{2-}(a=0.01), \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(a=1) \mid \text{Pt(s)}$ 电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.9 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，已知 298 K 时： $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.126 \text{ V}$ ， $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^\ominus = 2.01 \text{ V}$ ， $E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^\ominus = -0.356 \text{ V}$ 。

- (1) 写出电极、电池反应方程式；
- (2) 计算 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 及 310 K 时电池的电动势 E ；
- (3) 计算电池可逆放电时的电功 $W_{\text{r,m}}$ ， $Q_{\text{r,m}}$ 及电池反应的 $\Delta_r S_{\text{m}}^\ominus$ ；
- (4) 设计电池计算 298 K 时 PbSO_4 溶液的 K_{sp} 。

5. (18 分)

由两个基元反应所构成的平行反应：

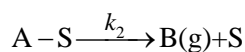
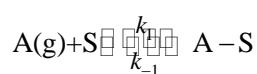
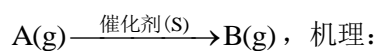


其活化能 $E=100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 560 K 时，将 $c_{\text{A}0}=0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 放入抽空反应器中进行反应，测得 A 的半衰期为 10 min，且在反应过程中 B、D 的浓度之比恒为 1.5。

- (1) 写出总反应速率方程 $-\frac{dc_{\text{A}}}{dt}$ 并计算两基元反应速率常数 k_{A1} 和 k_{A2} ；
- (2) 当反应进行 20 min 时，计算系统中 B、C 的浓度；
- (3) 若要在 5 min 内使 A 的转化率达到 75%，需要将反应温度控制为多少？

6. (6 分)

表面反应控制的气—固表面催化反应：



导出该反应的速率方程。

7. (8 分)

实验室在加热纯水时,为防止暴沸通常要加入沸石等助沸物。现将直径为 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 的毛细管放入水中作为助沸物,(已知 100°C 时水的饱和蒸汽压为 101.325 kPa ,水在毛细管中的接触角为 18° ,水的表面张力为 $58.9 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 100°C 时水的汽化热 $\Delta_{\text{vap}}H=40656 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

计算:

- (1) 该毛细管产生最大气泡的泡压(忽略水的静压强);
- (2) 外压在 101.325 kPa 时将水加热到开始沸腾时的温度。

北京化工大学

2014 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. $p^\ominus=100\text{kPa}$ 。

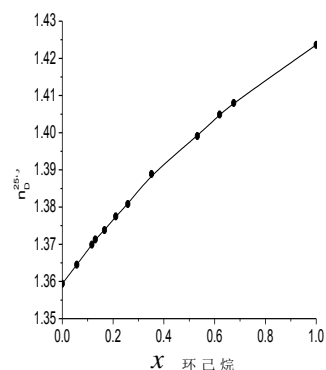
一、选择及填空题(30 分)

1. 1mol 单原子理想气体从始态(p_1, V_1, T_1) 在绝热条件下压缩至终态(p_2, V_2, T_2), 则____。
A. $T_1 > T_2$ B. $T_1 = T_2$ C. $T_1 < T_2$ D. 不能确定
2. 实际气体经不可逆循环, 则____。
A. $\Delta U = 0, \Delta S > 0$ B. $\Delta U > 0, \Delta S > 0$ C. $\Delta U = 0, \Delta S < 0$ D. $\Delta U = 0, \Delta S = 0$
3. 已知 298 K 、 100 kPa 时化学反应 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -92.5\text{ kJ mol}^{-1}$, 则 298 K 时该反应的 $\Delta_r U_m^\ominus =$ ____ kJ mol^{-1} 。
A. > -92.5 B. < -92.5 C. $= -92.5$ D. -90.0
4. 温度为 T 的理想气体等温膨胀时吸热 Q , 所做的功是达到相同终态的最大功的 20% , 则系统的熵变 $\Delta S =$ ____。
A. $\frac{5Q}{T}$ B. $\frac{Q}{5T}$ C. $\frac{Q}{T}$ D. $-\frac{Q}{T}$
5. 在温度 T 时, 某化学反应的标准热力学平衡常数 K^\ominus 随着温度的升高而减小, 则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ____。
A. > 0 B. < 0 C. $= 0$ D. 无法确定
6. 已知 50°C 时, 液体组分 A 的饱和蒸气压是 B 饱和蒸气压的 3 倍, A、B 两组分可形成理想液态混合物。 $x_A=0.5$ 的 A、B 液态混合物在该温度达气液平衡时, 气相中 B 的摩尔分数为____。
A. 0.15 B. 0.25 C. 0.5 D. 0.65
7. 电池 $\text{Pb}(\text{s}) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_1) \parallel \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_2) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb}(\text{s})$, 下列表述不正确的是:____。
A. 阳极反应: $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_1) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$ B. $\text{a}_1 > \text{a}_2$
C. 电池反应: $\text{SO}_4^{2-}(\text{a}_1) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_2)$ D. 阴极反应: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_2)$
8. 电极的极化会导致原电池、电解池中发生电化学反应的电极电势偏离平衡电极电势, 下列关于电极极化说法不正确的是____。
A. 由于电极极化, 发生电解反应时 $E_{\text{正极}} > E_{\text{平衡}}$
B. 由于电极极化, 原电池放电时 $E_{\text{阴极}} > E_{\text{平衡}}$

- C. 当电流密度趋于零时, 极化现象可以忽略
D. 电极反应与离子扩散速率不一致是产生极化的原因之一
9. 关于朗格缪尔吸附理论的基本假设, 下列说法不正确的是_____。
- A. 固体表面对气体分子的吸附是单分子层吸附
B. 固体表面是均匀的
C. 被吸附的分子之间无相互作用力
D. 吸附达平衡后被吸附的分子达静止且数目不变
10. 关于光化学反应, 下列表述不正确的是_____。
- A. 量子效率可以大于 1、等于 1 或小于 1
B. 在等温等压条件下可以进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应
C. 光化学反应的初级过程, 对反应物的反应级数呈一级
D. 只有被反应物分子吸收的光子才可能引发光化学反应
11. 在统计热力学中, 零点能的选择对 U 、 H 、 S 、 G 、 $C_{p,m}$ 、 p 的值产生影响的是_____。
12. 已知 298K 时, 反应① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 反应② $2\text{HgO}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 117.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 则电池: $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) \mid \text{NaOH}(\text{a}) \mid \text{HgO}(\text{s}), \text{Hg}(\text{l})$ 的 $E^\ominus = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$ 。
13. 反应 $2\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} 2\text{P}$ 的反应机理为: $2\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_2]{k_1, E_1} \text{D}$ (快速平衡), $\text{D} + \text{B} \xrightarrow{k_B, E_3} 2\text{P}$ (速控步骤)。则 $\frac{dc_P}{dt} = \underline{\hspace{2cm}}$, 反应的表现活化能 $E_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
14. (NUV) 确定的系统, 平衡分布的数学表达式为_____。某气体在 360K 时, 基态能级、第 1 激发态能级上的能量分别为 $\varepsilon_0 = 2.2 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、 $\varepsilon_1 = 5.8 \times 10^{-21} \text{ J}$, 简并度分别为 $g_0 = 2$, $g_1 = 3$, 则该系统两能级的粒子数之比 $n_0/n_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。(玻尔兹曼常数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
15. 实验测得甲醇蒸汽在 0.2326 g 吸附剂表面上的饱和和吸附量 $\Gamma_\infty = 8.299 \times 10^{-3} \text{ g}$, 已知甲醇分子的截面积 0.25 nm^2 , 该吸附剂的比表面积 $S_g = \underline{\hspace{2cm}} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。(设吸附为单分子层吸附)

二、简答题 (22 分)

1. T 、 p 一定时, 若向 A、B 二组分理想液态混合系统中加入一定量的 A, 是否会影响 A、B 二组分的化学势? 说明理由。
2. 化学反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightarrow c\text{C}(\text{g}) + d\text{D}(\text{g})$ ($c+d > a+b$) 在 T 、 p 条件下达平衡。若在系统中加入一定量的惰性气体是否有利于向产物方向移动? 说明理由。
3. 简要说明如何利用熵函数判断封闭系统系统发生变化的方向性。
4. 将 KI 溶液滴加到过量的 AgNO_3 溶液中形成 AgI 溶胶, 写出该胶团结构式并标出胶核、胶粒及胶团。指出下列电解质 NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3PO_4 中哪种对该胶体分散系统聚沉能力最强, 说明理由。
5. 无水乙醇与环己烷组成的二组分气液平衡系统, 两者对拉乌尔定律均产生最大正偏差, 绘出该系统的 $T \sim x$ 相图示意图。实验测定 $T \sim x$ 相图是采用折光率测定系统的组成, 折光率 $n_D^{25} \sim x_{\text{环己烷}}$ 的关系曲线如右图所示, 结合该曲线讨论在 $T \sim x$



相图中组成介于纯乙醇到恒沸混合物之间的气相组成的折光率 $n_D^{25^\circ\text{C}}(\text{g})$ 和液相组成的折光率 $n_D^{25^\circ\text{C}}(\text{l})$ 的关系。

6. 撒 AgI 小颗粒可进行人工降雨。若 AgI 颗粒的平均半径 $r=4.132\times 10^{-6}\text{ m}$, 计算 20°C 时达到降雨条件时天空云层的饱和蒸汽压。(已知 20°C 时水的正常饱和蒸汽压为 2337.7 Pa , 水的表面张力为 $72.75\times 10^{-3}\text{ N m}^{-1}$ 。)

三、(20 分)

1mol 101.325 kPa , $T=110^\circ\text{C}$ 的过热蒸汽向真空蒸发为相同温度、相同压力的水蒸气。

1. 计算过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。
2. 根据(1)的计算结果说明上述过程是否自发进行, 说明理由。

已知水的定压摩尔热容及摩尔蒸发焓分别为 $C_{p,m}=75.32\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $\Delta_{\text{vap}}H_m=46.024\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水蒸气的定压摩尔热容 $C_{p,m}=29.16\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 且不随温度而变。假设水的体积不随 T 、 p 而变, 与水蒸气相比水的体积化可忽略。水蒸气可视为理想气体。

四、(15 分)

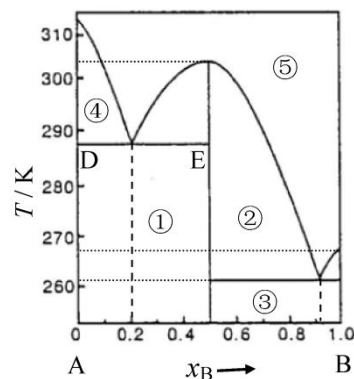
某气体服从状态方程: $p(V-nb)=nRT$, 其中 b 为常数。

1. 证明 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=0$
2. 若 1 mol 该气体从始态 p_1 、 T_1 等温膨胀至压力为 p_2 , 计算过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

五、(15 分)

右图是 100 kPa 时有化合物 AB 生成的 A、B 二组分系统的固液平衡相图。根据相图回答下列问题:

1. 指出 A、B 及生成化合物的熔点。
2. 列表说明位于图中①、②、③、④、⑤区域及 DE 线上的系统的稳定相态及自由度。
3. 若保持系统温度为 290 K 不变, 在 $x_B=0.1$ 的系统中连续加入 B, 说明系统的变化情况。若将 $x_B=0.5$, 温度 $T=310\text{ K}$ 的系统缓慢降温, 说明系统的变化情况。
4. 将 $T=310\text{ K}$, $x_A=0.4$ 的 A、B 混合物 6 mol 降温, 最多可以得到多少摩尔纯 AB?



六、(20 分)

298 K 时, 测得 AgCl 饱和水溶液的电导率 $\kappa(\text{AgCl})=3.41\times 10^{-4}\text{ S m}^{-1}$, 该温度下纯水的电导率 $\kappa(\text{H}_2\text{O})=1.60\times 10^{-4}\text{ S m}^{-1}$ 。

(已知: $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+)=61.92\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)=76.34\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

1. 计算 AgCl 的 K_{sp} ;
2. 将反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$ 设计成电池。
 - ① 写出电池表示式及电极反应;
 - ② 计算电池的 E^\ominus ;

③ 计算 298K 条件下电池的 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 。(298K 时, 反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$ 的标准摩尔焓

$$\Delta_f H_m^\ominus = -65.488 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{。})$$

七、(20 分)

气相分解反应: $\text{A(g)} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B(g)} + \text{C(g)}$, 在 298K 时该反应的速率常数为: $k_1 = 0.20 \text{ s}^{-1}$,

$$k_{-1} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ Pa s}^{-1} \text{。}$$

1. 计算 298K 时该反应的 K^\ominus ;
2. 已知 298K 时 K^\ominus 随温度的变化关系为: $d \ln K^\ominus / dT = 0.2 \text{ K}^{-1}$, 计算反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$;
3. 已知温度从 298K 升高到 310K 时, 正反应速率常数 k_1 增加 1 倍, 计算正反应活化能 E_a ;
4. 310K 时, 将压力为 101.325 kPa 的 A 导入刚性反应器中反应, 经过多少时间系统总压力达到 151.99 kPa?

八、(8 分)

(NUV)确定的系统中, 由 6 个可辨粒子组成的体系, 允许的能级为: 0, ε , 2ε 和 3ε 。当系统总能量为 3ε 时,

1. 按照下表形式填入粒子分布的情况 (能级简并度 $g=1$):

能级 分布	0	ε	2ε	3ε
I				
II				
.....				

2. 计算系统的总微观状态数 Ω 。

北京化工大学

2015 年攻读硕士学位研究生入学考试

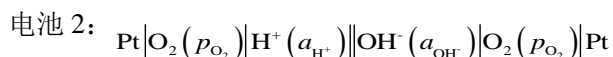
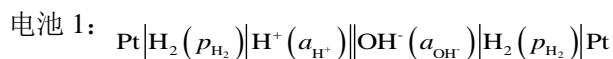
物理化学试题

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(20 分)

1. 气体能够液化的最高温度是____。
A. 沸点温度 B. 波义尔温度 C. 临界点温度 D. 三相点温度
2. 在温度 T 时测得 A、B 二组分液态混合物的气相总压为 30 kPa, 气相中 B 的摩尔分数 $y_B=0.82$, 该温度时纯 A 的饱和蒸汽压为 32 kPa, 则液态混合物中 A 的活度 $a_A=$ ____。
A. 0.94 B. 0.77 C. 0.19 D. 0.16
3. 某气体由始态 A 经绝热不可逆膨胀到终态 B, 则 S_A ____ S_B 。
A. > B. = C. < D. 不能确定
4. 反应: $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH(g)}$, 当 H_2 消耗了 0.5mol 时, 反应进度 $\xi=$ ____。
A. 0.25mol B. 0.5mol C. 1mol D. 4mol
5. 物质的量一定的理想气体从环境中吸热 Q , 则系统的热力学能将____。
A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 不能确定
6. 质量摩尔浓度为 b 的 FeCl_3 溶液 (假定完全电离), 离子的平均活度系数为 γ_{\pm} , 则 FeCl_3 的活度 $a=$ ____:
A. $4\gamma_{\pm}^4 \cdot \left(\frac{b_{\pm}}{b^\ominus}\right)^4$ B. $\gamma_{\pm}^4 \cdot \left(\frac{b_{\pm}}{b^\ominus}\right)^4$ C. $4\gamma_{\pm}^4 \cdot \left(\frac{b}{b^\ominus}\right)^4$ D. $27\gamma_{\pm}^4 \cdot \left(\frac{b_{\pm}}{b^\ominus}\right)^4$
7. 下列状态函数, 都与能量零点取值有关的是____:
A. U, H, G B. A, C_V, S C. U, H, C_V D. G, A, S
8. 计算水的离子积可以分别设计如下两电池来实现。



两个电池对应的标准电池电动势分别为 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus , 若电池反应转移的电子数相同时, 电池反应的摩尔反应吉布斯函数分别为 $\Delta_r G_m^\ominus(1)$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(2)$, 则下列说法正确的是____:

- A. $E_1^\ominus = E_2^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(2)$ B. $E_1^\ominus > E_2^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus(1) > \Delta_r G_m^\ominus(2)$
- C. $E_1^\ominus < E_2^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus(1) < \Delta_r G_m^\ominus(2)$ D. $E_1^\ominus = E_2^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus(1)$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus(2)$ 不一定相等

9. 空气中直径为 $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的肥皂泡, 其表面张力为 0.07 N m^{-1} , 肥皂泡内所承受的附加压力为_____:

- A. 0.14 kPa B. 0.28 kPa C. 0.56 kPa D. 1.12 kPa

10. 对于 AgI 溶胶, 外加电解质的聚沉值为: KNO_3 的聚沉值为 136 mmol dm^{-3} , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的聚沉值为 2.6 mmol dm^{-3} , 则 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的聚沉值_____:

- A. 小于 2.6 mmol dm^{-3} B. 大于 136 mmol dm^{-3}
- C. 介于 2.6 和 136 mmol dm^{-3} 之间 D. 不能确定

二、综合概念题(40 分)

- 对理想气体化学反应 $\sum \nu_B B = 0$, 其标准热力学平衡常数 $K^\ominus =$ _____ (用分压表示)。若在该系统中加入惰性气体, 讨论平衡移动的方向并说明理由。
- 温度恒定时, 孤立系统发生自发变化, 则系统的 ΔA _____ 0 (填 $>$, $<$, $=$), 说明理由。
- 温度 T 时, 纯液体 A 的化学势为 $\mu_A(1)$, 若在 A 中加入少量溶质 B 形成稀溶液时 A 的化学势为 $\mu_A(2)$, 则: $\mu_A(1)$ _____ $\mu_A(2)$, 说明理由。
- 1 mol 理想气体从状态 $A(T_1, p_1)$ 出发, 分别经等温、等压及等容三个可逆过程再回到状态 A, 在 $p \sim V$ 图上画出上述变化的示意图, 并结合 $p \sim V$ 图讨论过程的功 (大小和方向)。
- 采用希托夫法测定 Ag^+ 的迁移数时, 对阳极区的 Ag^+ 进行物料衡算, 测得电解前、后阳极区含 Ag^+ 的物质的量分别为 $n_{\text{前}}$ 、 $n_{\text{后}}$, 实验后银库仑计沉积 Ag 的物质的量为 n , 则 $t(\text{Ag}^+) =$ _____。
- 采用氧弹反应器测量萘的燃烧热的实验中, 雷诺曲线是用来校正_____; 若反应物燃烧后理论上可以使系统温度升高 4°C , 则反应配置水的最合适的起始温度是_____。
- 写出玻尔兹曼分布公式, 并证明选择不同的能量零点会影响配分函数的值, 但对计算玻尔兹曼分布中任意能级上粒子的分布 n_i 却没有影响。
- 写出弯曲液面上蒸汽压的开尔文方程, 用该方程原理比较微小液滴与平面液体饱和蒸汽压的大小, 并在 $p \sim T$ 上画出示意曲线, 指出过饱和蒸气产生的原因及存在范围。
- 在胶体分散系统的研究中, 溶胶电学性质的四种电动现象是_____, 其中在外电场作用下, 若溶胶粒子不动, 而液体介质作定向流动, 这种现象称为_____。
- 有连串反应: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 。在 $c \sim t$ 图上绘出三种物质的浓度随时间变化示意曲线。若 B 是目的产物, 说明如何计算 B 的浓度达到最大时的反应时间。

三、(25 分)

在一个带活塞并用隔板隔开的绝热容器内分别装有温度为 $T=298 \text{ K}$, 压力为 $p=100 \text{ kPa}$ 的 2 mol H_2 和 1 mol O_2 。抽开隔板后使气体混合并使 H_2 和 O_2 在等压下发生反应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。计算过程的 W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG 。(气体可视为理想气体)

已知 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O,g}) = 33.577 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O,g}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及标准熵数据如下:

物质	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	130.684	205.138	188.825

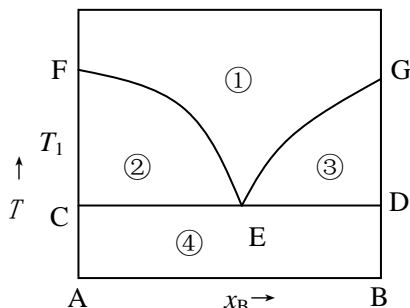
四、(15 分)

右图是压力为 p 时 A、B 二组分系统的固-液平衡相图。

(1) 该相图为____的固液平衡相图 (选填下列选项)。

a. 固、液相均能完全互溶, b. 固相完全不互溶, 液相部分互溶, c. 固相部分互溶, 液相完全互溶, d. 固相完全不溶, 液相完全互溶。

(2) 在答题纸上完成下表。



	区域①	区域②	区域③	区域④	E 点
稳定相态					
自由度					

(3) 温度为 T_1 条件下, 在纯 A 中连续加入物质 B, 说明系统的相态变化。

(4) 若物质 A 的固体、液体的蒸气压与温度的关系可分别用下式表示:

$$\text{固体: } \lg(p/\text{Pa}) = 11.454 - \frac{1864.8}{T/\text{K}}, \quad \text{液体: } \lg p/\text{Pa} = 9.870 - \frac{1453}{T/\text{K}}$$

计算物质 A 的三相点温度。

五、(8 分)

液体 A 和 B 可形成理想液态混合物, 气体可视为理想气体。

(1) 若在 T 、 p 一定时将 1mol 纯 A 和 1mol 纯 B 混合, 证明其混合熵 $\Delta_{\text{mix}} S > 0$ 。

(2) 已知该温度时 A、B 的饱和蒸汽压 p_A^* 、 p_B^* 分别为 40530 Pa 和 121590 Pa。若在一个大气压下将组成为 x_A 的 A、B 液态混合物加热至温度为 T 时沸腾。计算该混合物的组成 x_A 。

六、(20 分)

有一氢氧燃料电池: $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{O}_2(p^\ominus), \text{Pt}$

已知 298K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-286.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

(1) 写出电极及电池反应式;

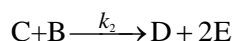
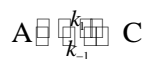
(2) 已知 $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- / \text{O}_2(\text{g})}^\ominus = 0.401 \text{ V}$, 设计电池计算 $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ / \text{O}_2}^\ominus$;

(3) 计算该电池反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 及电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$;

(4) 写出氢氧燃料电池中电极反应的能斯特方程式, 计算该电池电动势并说明氢气和氧气的分压均为标准压力时, 氢氧燃料电池的电动势在 pH 为 1~14 时为常数。

七、(16 分)

理想气体化学反应： $A(g)+B(g)=D(g)+2E(g)$ 的机理为：



(1)导出以 $\frac{dc_D}{dt}$ 表示的速率方程，说明在什么条件下反应级数为2级，并写出该2级反应的

表观活化能与各基元反应活化能之间的关系；

(2)若反应起始时 $p_{A,0} = p_{B,0}$ ，测得实验数据如下：

T/K	$p_{A,0}/\text{kPa}$	$t_{1/2}/\text{s}$
967	39.20	1520
1030	48.00	212

计算反应的表观活化能；

(3)若在1030K时反应物的初始压力为53.33kPa，求总压达到63.99 kPa时所需的反应时间。

八、(6分)

已知平动子在立方箱中运动的能级公式为 $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(x^2 + y^2 + z^2)$ 。

(1)写出第一、二、三能级的量子态，并指出各能级的简并度；

(2)300K，101.325kPa条件下，将1mol H_2 置于立方容器中，证明单个分子平动的能级差 $\Delta\varepsilon_i \approx 10^{-19}kT$ 。($h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)