

# 北京化工大学 1998 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。用红色笔或铅笔均不给分。
4. 为了简化解题, 以下各题可作如下近似:

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

$$\Delta U = W + Q$$

$$R V_m T_1 \cdot \frac{M/n - Q}{Q}$$

## 一、选择题 (15 分):

1. 真实气体在一定条件下, 当分子间引力占主导地位时, 其压缩因子必为
  - (1) 小于 1;
  - (2) 大于 1;
  - (3) 等于 1;
  - (4) 不确定;
2. 两种不同气体, 处于对应状态, 则它们的:
  - (1) 压力相同;
  - (2) 温度相同;
  - (3) 压缩因子相同;
  - (4)  $P V_m$  相同。
3. 某理想气体从同一始态 ( $P_1, V_1, T_1$ ) 出发分别经 (1) 绝热可逆膨胀; (2) 绝热不可逆膨胀, 达到同一终态温度  $T_2$ , 则过程的功:
  - (1)  $W_1 > W_2$
  - (2)  $W_1 < W_2$
  - (3)  $W_1 = W_2$
  - (4)  $W_1$  与  $W_2$  无确定关系。
4. 在“3”题的条件下, 系统的熵变:
  - (1)  $\Delta S_1 > \Delta S_2$
  - (2)  $\Delta S_1 < \Delta S_2$
  - (3)  $\Delta S_1 = \Delta S_2$
  - (4)  $\Delta S_1$  与  $\Delta S_2$  无确定关系。
5. 下列各式哪个表示偏摩尔量:
  - (1)  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
  - (2)  $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}}$
  - (3)  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}}$
  - (4)  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
6. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 在  $600^\circ\text{C}$ ,  $P^*$  下达到平衡后, 将压力增大到  $50P^*$  时, 各气体的逸度系数分别为

$\phi_{\text{CO}_2}=1.09$ ,  $\phi_{\text{H}_2}=1.10$ ,  $\phi_{\text{CO}}=1.23$ ,  $\phi_{\text{H}_2\text{O}}=0.77$ 。这时平衡点应当:

- (1) 保持不变; (2) 无法判断;  
(3) 移向右方 (产物一方); (4) 移向左方 (反应物一方);

7. 若气体在液体中的溶解满足亨利定律, 其亨利系数与哪个因素无关:

- (1) 温度; (2) 溶剂本性; (3) 溶质本性; (4) 压力;

8. 298K 时, 欲使电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{P}^1)|\text{H}^+(\text{a}_1)||\text{H}^+(\text{a}_2)|\text{H}_2(\text{P}^2)|\text{Pt}$  的电动势  $E$  为正值, 则氢离子活度:

- (1)  $a_1 > a_2$  (2)  $a_1 < a_2$  (3)  $a_1 = a_2$  (4)  $a_1, a_2$  取值不定。

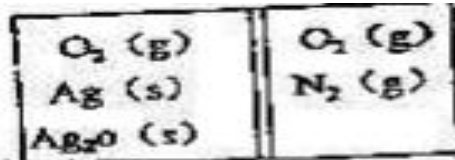
9. 在  $(N, U, V)$  确定的系统中, 若  $j$  代表粒子具有的各种运动形式, 则粒子在能级  $\epsilon_j$  的统计权重 (或简并度)  $g_j$  应为下式中的:

- (1)  $(\sum_j \epsilon_j)_1$  (2)  $(\prod_j g_j)_1$  (3)  $(\sum_j \log g_j)_1$  (4)  $(\prod_j \log g_j)_1$

10. 在固体表面上对气体吸附的 BET 公式: D  
 (1) 只能用于单层化学吸附; (2) 只能用于多层物理吸附;  
 (3) 能用于单层化学、物理吸附; (4) 能用于多层化学、物理吸附.
11. 利用反应  $A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C$  产生物质 B, 若提高温度对产品产率有利, 这表明活化能: J/  
 (1)  $E_1 > E_2, E_1 > E_3$ ; (2)  $E_2 > E_1, E_2 > E_3$   
 (3)  $E_1 < E_2, E_1 < E_3$ ; (4)  $E_2 > E_1, E_1 > E_3$ .
12. 光化学反应的初级过程  $A + h\nu \rightarrow A^*$  (活化) 其速率与: 3  
 (1) 反应物 A 的浓度无关;  
 (2) 反应物 A 的浓度有关;  
 (3) 反应物 A 的浓度和吸收光的强度有关;  
 (4) 反应物 A 的浓度和吸收光的强度无关.
13. 溶胶的基本特性之一是: B  
 (1) 热力学上和动力学上皆属稳定的系统;  
 (2) 热力学上和动力学上皆属不稳定的系统;  
 (3) 热力学上稳定而动力学上不稳定的系统;  
 (4) 热力学上不稳定而动力学上稳定的系统.
14. 在物理化学实验中, 实验完毕后应将外接的接线柱短路的仪器是:  
 (1) 电导仪; (2) 标准电池; (3) 精密检流计; (4) 伏特计.

二. 填空题 (10分)

1. 一系统如图所示, 其中半透膜只允许  $O_2$  通过 (左边存在反应), 则此系统有 4 相, 它们分别为  $O_2, Ag, Ag_2O, N_2$ , 该系统的自由度数为 1.



$p =$   
3-4+

2. 将反应  $2Cu(s) + HgO(s) \rightarrow Hg(l) + Cu_2O(s)$  设计成电池时, 其电池表示为  $Cu|Cu^+||Hg^2+/Hg|HgO|Hg$

3. 由 N 个分子组成的理想气体, 若气体分子的能级  $\epsilon_1 = 6.0 \times 10^{-21} J$ ,  $\epsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21} J$ , 相应的统计权重 (或简并度) 是  $g_1 = 1, g_2 = 3$ , 则 300K 时在这两个能级上分子数之比  $n_1/n_2 = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\epsilon_2/kT}} = \frac{1}{3} e^{(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}$

4. 汞在玻璃上的接触角为  $\theta$ , 则表面张力  $\sigma_{\text{Hg}}$  与  $\sigma_{\text{Hg-水}}$ ,  $\sigma_{\text{水-玻璃}}$  间的关系

为——。

5. 已知反应  $A+2B \rightarrow \text{产物}$  的速率方程为  $-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A C_B$ , 若反应开始时,  $C_{A0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $C_{B0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 当 A 反应掉一半所需要的时间为 100min, 则反应的速率常数  $k_A$  为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

6. 电导池的电极上经常镀铂黑的目的是——。

(15分)

1mol 某气体由 300K,  $2P^\ominus$  经绝热向真空膨胀到  $P^\ominus$ , 求过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,

$\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,

(1) 若此气体是理想气体:

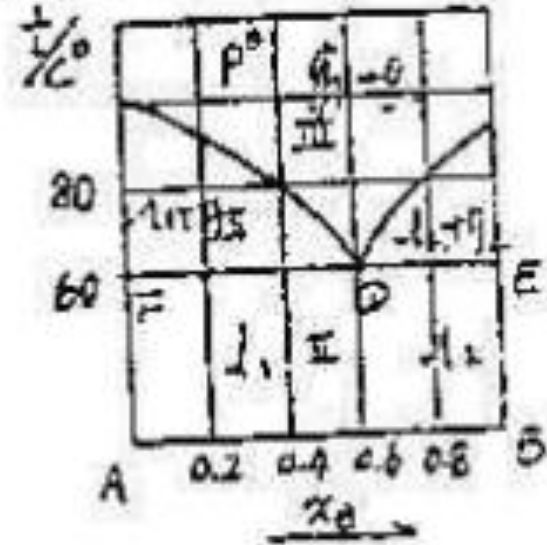
(2) 若此气体的状态方程为  $PV_m = RT + \alpha P$ , 式中  $\alpha = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

四(15分)

1. A (l) 与 B (l) 液相完全不互溶。在压力为  $P^0$  条件下  
其汽-液平衡相图如右 请回答:

(1) 图中 I, II, III 区域,  $\overline{FDE}$  线  
所代表的相数, 相态和条件自由  
度数填入下表:

相区	相数	相态	自由度
I	2	g + l <sub>A</sub>	1
II	2	l <sub>1</sub> + l <sub>2</sub>	1
III	2	g	2
$\overline{FDE}$	3	l <sub>1</sub> + l <sub>2</sub> + g	0



$$P^0 = P_A^* + P_B^*$$

(2) 求在 60°C 时, 纯 A 液体与纯 B 液体的饱和蒸气压:

(3) 若使 A 与 B 两液体组成的系统在 80°C 时沸腾 (三相共存),  $X_B =$   
此时的外压应为多少?

(4) 纯 A 的汽化热为多少?

(4) 纯 A 的汽化热为  $\Delta H_{vap}$

已知下列  $I_2$  的物性数据，请画出  $I_2$  的示意相图，并标出各区域与线段所表示的相态：

三相点	113°C	$0.12P^*$
固-液平衡点	114°C	$P^*$
汽-液平衡点	184°C	$P^*$
固-汽平衡点	97°C	$0.05P^*$

$P_{\text{固体}} > P_{\text{液体}}$

五 (15分)

用甲醇和空气通过 Ag 催化剂制甲醛，反应在 500°C,  $P^*$  (总压) 的条件下进行，气相中含  $O_2$  约为 20% (体积)，反应中发现 Ag 渐渐失去光泽，试判断此现象是否是生成  $Ag_2O$  所致。

已知 298K 时各物质热力学性质如下：

	Ag (s)	$O_2$ (g)	$Ag_2O$ (s)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-30.6
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	42.6	205.1	121.0
$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	26.8	31.4	65.6

其中各物质的  $C_p$  不随温度而改变。

六 (12分)

298K 时测得电池

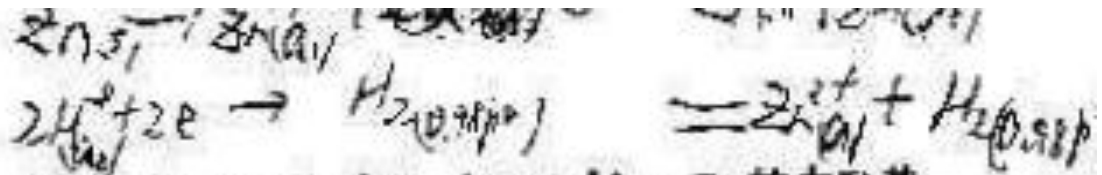
$Zn(S) | ZnCl_2(a_1=0.01) | HCl(a_2=0.02) | H_2(0.98P^\ominus), Pt$  的电动势

$E_{测} = 0.695V$ , 已知该电池的液体接界电势  $E_j = -0.03V$

(1) 写出电极反应与电池反应:

(2) 试求锌电极的标准电极电势

$E = 0.695 - (-0.03) = 0.725V$



$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad \ln 10 = \frac{t}{k}$

七 (18分)

有一平行反应  $A \xrightarrow[k_2]{k_1} B$  在 1000K 时,  $k_1 = 4.65 \text{min}^{-1}$ ,  $k_2 = 3.74 \text{min}^{-1}$ , 并已知反应的活化能  $E_1 = 20.0 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_2 = 26.0 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试计算:

- (1) A 转化 90% 所需时间:  $0.274$
- (2) A 的半衰期:  $0.1476$
- (3) 产物中 B 与 C 的浓度比:  $1.24$
- (4) 总反应的表现活化能:
- (5) 如 A 的初始浓度  $C_{A0} = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求 0.1min 后 B 的浓度?

$\frac{k_1}{k_2} = 1.24$

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:

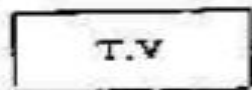
(1)  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

(2)  $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$

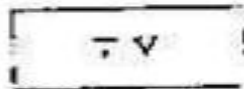
(3)  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

(4)  $\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > 1$

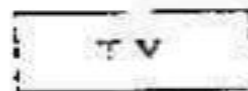
2. 有 A、B 两种纯理想气体, 起始分别处于 T, V 相同的两个容器中, 在 T, V 不变条件下混合均匀, 如图:



A



B



A-B

(1)  $\Delta S = 0$

(3)  $\Delta G \neq 0$

(2)  $\Delta U \neq 0$

(4)  $\Delta P = 0$

3. 下列各式中对理想气体何式不为零?

Handwritten notes for question 2:

$$Q = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V}{V_1} + nR \ln \frac{V}{V_2}$$



3. 下列各式中对理想气体何式不为零?

(1)  $(\frac{\partial T}{\partial P})_n$

(2)  $(\frac{\partial H}{\partial P})_T = 0$  ✓

$dU = dQ + d(PV)$  ✓

(3)  $(\frac{\partial(PV)}{\partial P})_T = 0$  ✓

(4)  $(\frac{\partial H}{\partial P})_T = 0$  ✓

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  $T_f^*$ ; 当向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)  $P_A^* > P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$
- (3)  $P_A^* > P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} < \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$
- (4)  $P_A^* > P_A$ ,  $\mu_A^{\ominus} > \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$

$\mu_A^{\ominus} = \mu_A$   
 $T_f^* > T_f$   
 $P_A^* > P_A$

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

- (1) 恒温恒压
- (2) 任意
- (3) 恒温恒容
- (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

- (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摩尔数

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

$a = a_{\pm}^{\nu}$   
 $a_{\pm} = r_{\pm}(b/b^{\ominus})$   
 $r_{\pm} = (r_{\pm}^{\nu} r_{\pm}^{\nu})^{1/\nu}$

9. 三池:



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

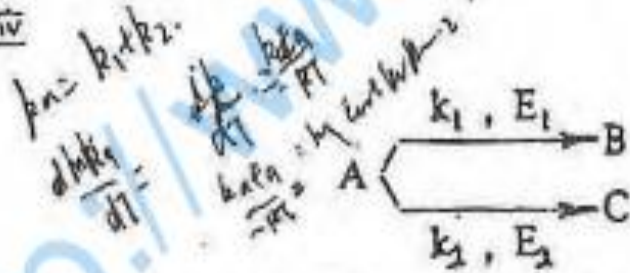
(3)  $\Delta_r G_m^\ominus$  不同,  $E^\ddagger$  相同

(4)  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $E^\ddagger$  均不同

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

10. 有一平行反应

(5)



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

(1)  $E_{\text{总}} = E_1 + E_2$

(2)  $E_{\text{总}} = k_1 E_1 + k_2 E_2$

(3)  $k_{\text{总}} E_{\text{总}} = k_1 E_1 + k_2 E_2$

(4) 都不对

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

定域子系统:

(1)  $W_D = N! \prod_i \frac{n_i^{n_i}}{n_i!}$

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

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

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

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

- (1) 减小  
(3) 不变

- (2) 增加  
(4) 不一定

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\infty}} + \frac{1}{r_{\infty} b p}$$

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

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

二. 填空题 (12 分)

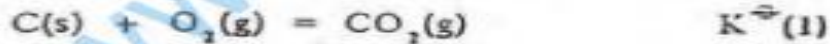
1. 影响亨利常数的主要因素是 溶剂性质, 通常当温度升高, 亨利常数 k 下降或不变 (填上升、下降或不变)。

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  $\Delta_r G_m^\ominus$   $u_i = -\frac{h^2}{8\pi^2 m \nu^2} (2\pi i \nu)^2$

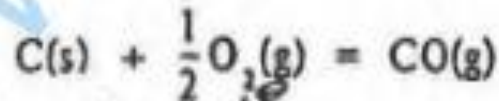
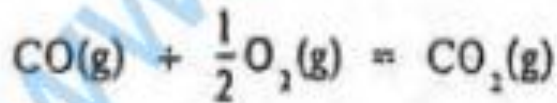
3. 三维平动子各能级的能量与系统的体积有关, 当温度一定时, 体积越大, 平动各能级均能量 ↓, 在系统总能量一定时, 体积越大粒子可能占据的能级 ↑, 粒子的量子状态也就 ↑。

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

5. 下列反应的平衡常数分别为:



$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2V_M}{r}$$



则三个平衡常数间的关系为

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1}$$

$$\frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = K_3^\ominus$$

$$\frac{dK}{dT} = -\frac{\Delta_a}{RT^2}$$

6. 在温度  $t = 27.0^\circ\text{C}$  的恒温槽中, 测定某反应的表现速率常数  $k_a$ . 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.

三、(15分)

1 mol, 400K, 3.282 dm<sup>3</sup>, 10P<sup>⊖</sup> 的 N<sub>2</sub> 气 (视为理想气体, C<sub>v,m</sub> =  $\frac{5}{2}R$ ) 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  $\Delta U = -415.7\text{J}$ , 请分别求出此二过程终态的温度、压力以及它们的状态变化时的  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ .

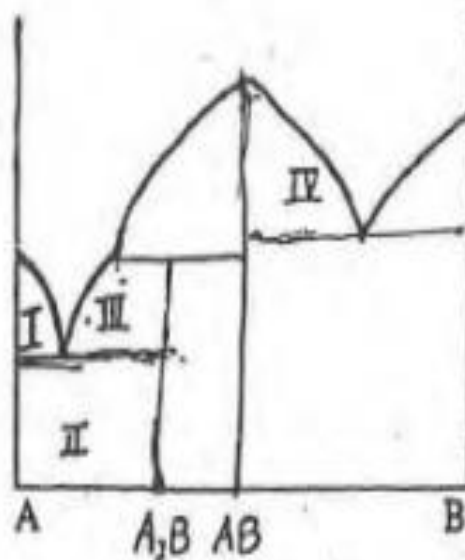
## 四、(15分)

某两种金属 A 与 B 所形成的凝聚系统相图如下，但此图未画完整。

1. 请将此示意图补全；

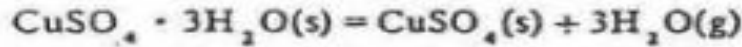
2. 请将图中标区域的相数、相态和条件自由度数填入下表：

相区	相数	相态	条件自由度数
I	2	$S_A + L$	1
II	2	$S_A + S_{A_2B}$	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  $10^{-4}$  和  $10^{-6}$ 。设此反应  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。

1. 该系统的组分数、相数、自由度数各为几。

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  $K^\ominus = 10^{-6}$ 。

不稳定  
 $\Delta_r G_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r T \Delta_r S_m^\ominus}{T}$   
 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$   
 $\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$   
 $24.73$   
 $147.8$   
 $381.0$   
 $n = \frac{pV}{p^\ominus} = 2.02 \times 10^{-3}$

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。

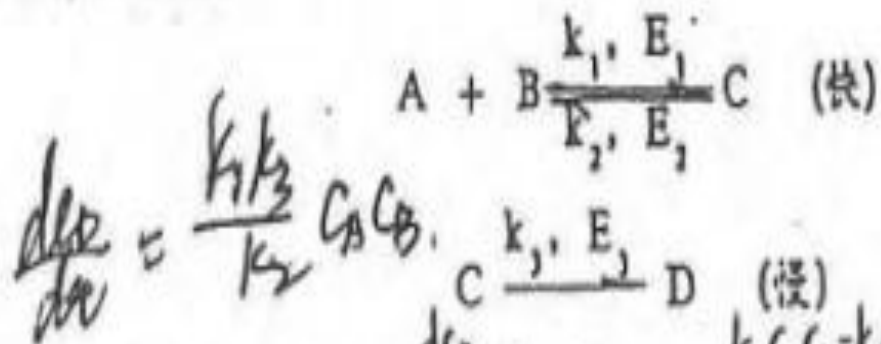
3. 求  $p_{\text{H}_2} = 0.5 p^\ominus$  时, 电池在 25°C 的电动势以及该电池在 25°C 可逆放电 1F 时, 与环境交换的热量。

$\Delta_r S_m^\ominus + \Delta_r S = \Delta_r S_m$   
 $Q = F \Delta_r S_m / 2$   
 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$   
 $\Delta_r C_{p,m} = \left( \frac{\partial \Delta_r H_m^\ominus}{\partial T} \right) = 0$   
 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -277.7$   
 $\eta = 0.03 + 2.72 \times 10^{-3} = 3.202 \times 10^{-2}$   
 $E^\ominus = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2}} \quad \text{Pt} | \text{H}_2(g) | \text{OH}^- | \text{HgO}(s) | \text{Hg}(l)$

七. (15分)

某反应  $A + B \rightarrow D$ 

已知该反应机理为:



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

1. 求生成产物 D 的速率方程.  $\frac{dC_D}{dt} = k_3 C$ 2. 该反应表观活化能与基元反应活化能之关系.  $E_a = E_2 - E_1$ 

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

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

## 北京化工大学 2000 考研物理化学试题

(填空 16 分, 选择题 9 分, 计算 5 题 75 分共 100 分)

注意事项: 答案写在答题纸上,  $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\ominus$ , 作图用铅笔。

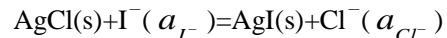
## 一、填空题(16 分)

1.  $1\text{mol}$  双原子理想气体由始态  $370\text{K}$ 、 $100\text{kPa}$  分别经(1)等压过程, 经(2)等容过程加热到  $473\text{K}$ , 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.  $200^\circ\text{C}$  时,  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解反应为:  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

已知  $200^\circ\text{C}$  时固体  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压为  $137.8\text{kPa}$ 。今让  $1\text{mol}$   $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  在  $200^\circ\text{C}$  分解达平衡, 则该过程  $\Delta G =$  \_\_\_\_\_,  $K^\ominus =$  \_\_\_\_\_, 反应过程系统与环境交换的功  $W =$  \_\_\_\_\_ (忽略固体体积, 并设气体为理想气体)。

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:  $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$

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  $C =$  \_\_\_\_\_, 自由度  $f =$  \_\_\_\_\_。当温度一定时, 增大压力则  $K^\ominus$  \_\_\_\_\_ (填增大、减小或不变), 平衡将\_\_\_\_\_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:  $\frac{\varepsilon_1}{k} = 0\text{K}$ ,  $g_1 = 1$

$$\frac{\varepsilon_2}{k} = 100\text{K}, \quad g_2 = 3$$

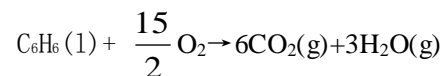


$$\frac{\varepsilon_3}{k} = 300\text{K}, \quad g_1 = 5$$

(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\_\_\_\_\_。在某温度下, 若  $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$  时, 三个能级上最可几分子数之比为\_\_\_\_\_。(注: 为  $\varepsilon_i$ )

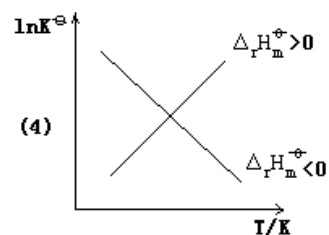
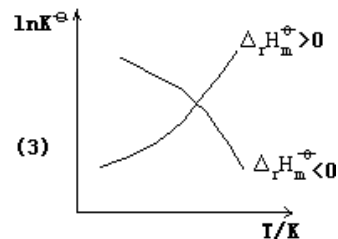
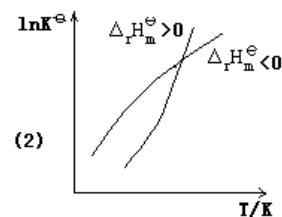
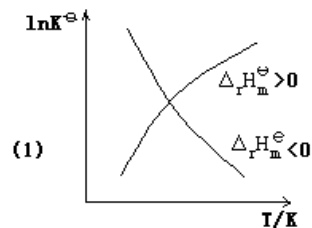
7. 请设计实验测定反应



的摩尔反应焓  $\Delta_r H_m$ 。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)。

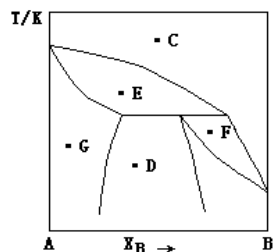
二、选择题(9分)

- 实际气体经节流膨胀过程, 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)  $Q = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta p < 0$ 。
- 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 [ ]  
 若此反应在温度  $T_1$  下恒温、恒容地进行, 其内能的变化是 [ ]  
 (1)  $\Delta U = 0$ ; (2)  $\Delta U > 0$ ; (3)  $\Delta U < 0$ ; (4) 不能确定。
- 对于理想气体化学反应, 若  $\Delta_r H_m^\ominus$  视为常数, 则  $\ln K^\ominus$  与  $T$  的关系中, 正确的是 [ ]



4. 某二组分凝聚系统相图如下，系统点与相点合一的是 [ ]

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



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 [ ]

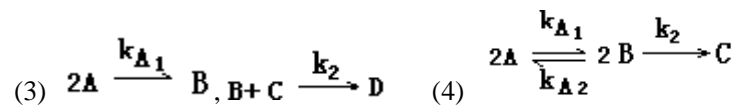
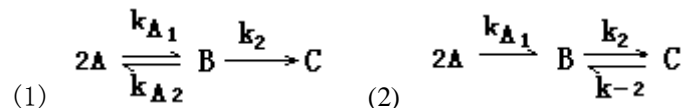
- (1) 不移动 (2) 向右移动 (3) 向左移动 (4) 无法确定

7. 某化学反应的速率方程为：

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2}(k_{A1}C_A^2 - k_{A2}C_B) - k_2C_B$$

则该反应的机理为 [ ]

[ ]



8. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  在某温度下进行。当无催化剂存在时，反应的表观活化能为  $E_a$ ，标准平衡常数为  $K^\ominus$ ；若加入催化剂后，反应速率加快(表观指前因子不变)，此时反应的表观活化能为  $E_a'$ ，标准平衡常数为  $K^{\ominus'}$ ；则 [ ]

- (1)  $E_a = E_a'$ ， $K^\ominus = K^{\ominus'}$  (2)  $E_a < E_a'$ ， $K^\ominus > K^{\ominus'}$   
 (3)  $E_a > E_a'$ ， $K^\ominus = K^{\ominus'}$  (4)  $E_a > E_a'$ ， $K^\ominus > K^{\ominus'}$

## 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)

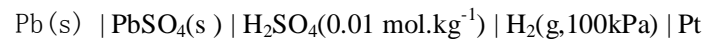
已知  $\text{CCl}_4(\text{l})$  的蒸气压与温度的关系为  $\ln p/\text{Pa} = -\frac{3637.1}{T/\text{K}} + C$ ，其正常沸点为 350K。100°C 时  $\text{SnCl}_4(\text{l})$  的蒸气压  $p_B^* = 66.66\text{kPa}$ 。若  $\text{CCl}_4(\text{l})$  和  $\text{SnCl}_4(\text{l})$

组成理想液态混合物，在 100kPa 压力下，加热该液态混合物至 100°C 时开始沸腾。

- 试求：1. 计算  $\text{CCl}_4(\text{l})$  的摩尔气化热  $\Delta_{\text{vap}}H_m^*$  及正常沸点时的摩尔气化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m^*$ ；  
 2. 绘出此二组分液态混合物在 100°C 时的蒸气压-组成图(示意图)(绘图时以 A 代表  $\text{CCl}_4$ ，以 B 代表  $\text{SnCl}_4$ )；  
 3. 计算液态混合物在 100kPa、100°C 下的平衡液相组成及沸腾时第一个气泡的组成

## 五、(15分)

已知电池



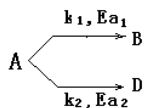
25°C 的电动势为 0.1705V。有关物质在 25°C 的标准生成吉布斯函数为：

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

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

1. 写出电极反应与电池反应；
2. 求 25°C 时的标准电极电势  $E^\ominus \{ \text{SO}_4^{2-} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb} \}$ ；
3. 求 25°C 时， $\text{H}_2\text{SO}_4$  在浓度为  $0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$  溶液中的  $a_{\pm}$  和  $\lambda^\mp$ 。

## 六、(18分)



1. 在一恒容反应器中，进行某反应，其机理如下：

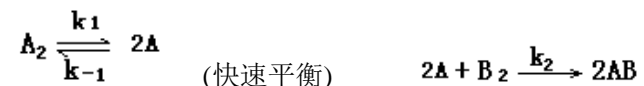
(1) 实验测得 50°C 时，产物 B 与 D 的物质的量浓度之比  $\frac{C_B}{C_D} = 2$ ，且比例不随时间变化。当反应进行 10min 时，A 的转化率为 50%，求速率常数

$k_1$  和  $k_2$ 。

(2) 若温度为 60°C 时，实验测得  $\frac{C_B}{C_D}$  恒为 3，试求活化能  $E_{a,1}$  与  $E_{a,2}$  之差。

2. 某反应  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

已知反应机理如下：



(1) 证明该反应的速率方程式为： $\frac{dC_{AB}}{dt} = k_a C_{A_2} C_{B_2}$

(2) 若  $A_2$  及  $B_2$  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  $k_a = 1.60 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ，求半衰期。

## 七、(12分)

已知下列两反应：



的标准平衡常数分别为  $K_1^\ominus$ 、 $K_2^\ominus$ ，它们与温度的关系如下：

T/K	$K_1^\ominus$	$K_2^\ominus$
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  $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$ ；

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;
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?

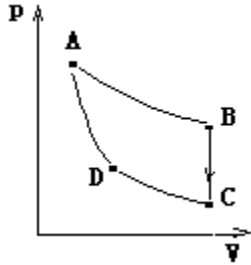
## 北京化工大学 2001 考研物理化学试题

(选择题 10 分, 填空 15 分, 计算 5 题 75 分共 100 分)

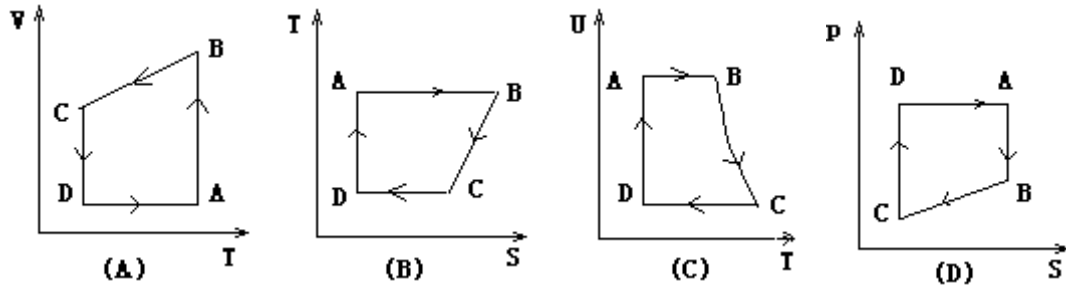
注意事项: 答案写在答题纸上,  $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\ominus$ , 作图用铅笔。

### 一、选择题(10 分)

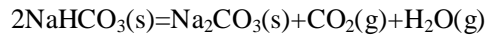
3. 气体被液化的条件是:
  - A.  $T=T_C$ ,  $p < p_C$ ; B.  $T > T_C$ ,  $p \cong p_C$ ;
  - C.  $T < T_C$ ,  $p < p^*$ ; D.  $T_r \leq 1$ ,  $p \cong p^*$ 。
4. 在  $\alpha$ 、 $\beta$  两相中均含有 A、B 两种物质, 当达到相平衡时下列化学势关系中正确的是:
  - A.  $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$ ; B.  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ ; C.  $\mu_A^\beta = \mu_B^\beta$ ; D. 以上都不对。
5. 下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。



6. 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 1K 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. 298K 时，0.002mol/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;    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： $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+]^x \cdot x\text{K}^+$ ，其中称为胶粒的是：

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

9. 根据统计热力学原理，298.15K 时下列化合物中标准摩尔熵最大的是：

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

## 二、填空题(15 分)

1. 有 1mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，在 373K、100kPa 下，向真空蒸发为同温、同压的水蒸汽，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)

4. 1mol 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\_\_\_\_温度，最低不能低于\_\_\_\_温度。
5. 298K, 100kPa 混合苯和甲苯形成理想液态混合物，此混合过程： $\Delta V_{\text{mix}}$ \_\_\_\_零； $\Delta H_{\text{mix}}$ \_\_\_\_零； $\Delta S_{\text{mix}}$ \_\_\_\_零； $\Delta G_{\text{mix}}$ \_\_\_\_零。(填大于、小于或等于)
4. 温度 T 时，某反应物每分钟转化了的百分数为一常数： $4 \times 10^{-2}$ 。则该反应转化 50% 时需时\_\_\_\_\_分钟。
5. 按电池正确表示，将下列电极构成可逆电池：  
 (1)  $\text{Cu}^{2+}(\text{b}_1=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Cu}(\text{s})$   
 (2)  $\text{Cu}^{2+}(\text{b}_2=1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Cu}(\text{s})$   
 电池为：\_\_\_\_\_。
- (1)  $\text{Cl}^{-}(\text{b}_1=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}), \text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$   
 (2)  $\text{Cl}^{-}(\text{b}_2=1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}), \text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$   
 电池为：\_\_\_\_\_。
8. 已知 473K 时  $\text{O}_2(\text{g})$  在某催化剂表面上的吸附行为遵从 Langmuir 方程：

$$\Gamma = \frac{55 \cdot 52 \cdot p / [\text{MPa}]}{1 + 12 \cdot 23 \cdot p / [\text{MPa}]} \left( \text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \right)$$

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

### 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： $C_{p,m}^{\ominus} = aT^3$

式中  $a$  为常数；在温度  $0\text{K}-T$  之间系统无相变化且摩尔热容服从上述方程。试导出温度为  $T$  时该物质的标准摩尔熵值  $S_m^\theta(T) = \frac{C_{p,m}^\theta(T)}{3}$ 。

四、(15)

已知反应： $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$  在不同温度下的标准平衡常数  $K^\ominus$  为：

T/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、810K 时该反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$

五、(18 分)

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

$\text{Cu} | \text{Cu}(\text{Ac})_2 (b_1 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgAc}(\text{s}) | \text{Ag}$

已知：1. 298K 时， $E^\ominus \{ \text{Ag}^+ | \text{Ag} \} = 0.800\text{V}$ ， $E^\ominus \{ \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \} = 0.337\text{V}$

2. 上述电池在 308K 时电动势  $E_2 = 0.374\text{V}$ ，且电动势的温度系数在 298~308K 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 298K 时该电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ， $\Delta_r S_m^\ominus$ ， $\Delta_r G_m^\ominus$ ；

③ 计算 298K 时  $\text{AgAc}$  的溶度积

六、(20 分)[注：该题答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 298K 时不同时间反应物的浓度如下：

t/min	5	10	15	20	25
-------	---	----	----	----	----



---

$$C_A/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad | \quad 0.085 \quad | \quad 0.073 \quad | \quad 0.065 \quad | \quad 0.058 \quad | \quad 0.052$$

1. 用作图法求出 298K 时该反应的速率常数  $k_{298}$ ;
2. 若该反应表观活化能  $E_a=52.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求当反应物的初始浓度  $C_{A,0}=0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 反应物转化 50% 需时 3.86min, 应控制温度为多少?

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  $70^\circ\text{C}$ 、 $90^\circ\text{C}$ , 当系统总组成为  $X_B=0.40$  时, 在  $101.325\text{kPa}$  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  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 。

# 北京化工大学 2002 考研物理化学 试题

(填空 18 分, 选择题 6 分, 计算 4 题 70 分, 证明题 1 题 6 分, 共 100 分; 选做英文计算题 10 分)

注意事项: 答案写在答题纸上,  $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\ominus$ , 作图用铅笔答在指定页码的答题纸上。

## 一、填空题 (18 分)

- 20°C 时水的饱和蒸汽压为 2338Pa, 现有 20°C、2338Pa 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 分别经两种途径变成 20°C、2338Pa 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°C、反抗  $p_{\text{外}}=0$  条件下进行, 则  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 零。(填: >、<或=)
- 20°C 时, HCl 气体溶于苯中形成稀理想溶液, 当达到气液平衡时, 液相中 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°C 时纯苯的饱和蒸汽压为 10.010kPa。则气液平衡时气相总压  $p =$  \_\_\_\_\_ kPa。
- 已知某温度 T 时, 下列两反应的标准平衡常数为:
 
$$2\text{A} = 2\text{B} + \text{C} \quad K_1^\ominus = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$2\text{D} = 2\text{E} + \text{C} \quad K_2^\ominus = 2.6 \times 10^{-9}$$
 则反应  $\text{D} + \text{B} = \text{A} + \text{E}$  的标准平衡常数  $K_3^\ominus =$  \_\_\_\_\_。
- 为了理解纳米材料的表面效应, 现将 293.2K、 $1P^\ominus$  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 293.2K 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  $\Delta A =$  \_\_\_\_\_  $\text{m}^2$ , 表面 Gibbs 函数增加值  $\Delta G_A =$  \_\_\_\_\_ J。
- 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: \_\_\_\_\_。

若已知  $E^\ominus(\text{SO}_4^{2-} / \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}) = 0.627\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.799\text{V}$ , 则在标准状态下该电池 \_\_\_\_\_

自发电池。(填: 是或不是)

- 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  $q =$  \_\_\_\_\_, 设  $\epsilon_1 = kT$ , 则相邻两能级上的最概然分子数之比  $n_1/n_0 =$  \_\_\_\_\_。
- 乙酸乙酯皂化反应如下式:  $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
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。

• 选做题：(10分)

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

## 二、选择题(6分)

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

A.  $298\text{K}$ ,  $P^\ominus$  的  $\text{H}_2\text{O}(l)$  蒸发过程；

B. 理想气体向真空膨胀过程；

C. 电解水制  $\text{H}_2$ ；

D.  $\text{N}_2(g)+3\text{H}_2(g)\rightarrow 2\text{NH}_3(g)$  未达平衡。

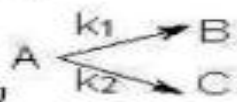
2.  $1\text{mol}$  液体苯在  $298\text{K}$  时置于弹式量热计中完全燃烧，生成  $\text{H}_2\text{O}(l)$  和  $\text{CO}_2(g)$ ，方程如下：

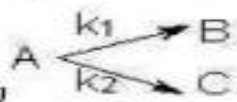
$\text{C}_6\text{H}_6(l)+\frac{15}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow 6\text{CO}_2(g)+3\text{H}_2\text{O}(g)$  同时放热  $3264\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则其等压燃烧焓为：

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.  $-3268\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. 如果规定标准氢电极的电极电势  $E^{\ominus}\{\text{H}^+/\text{H}_2\}=1\text{V}$ , 则其它氢标可逆还原电极电势  $E^{\ominus}\{\text{离子/电极}\}$  值与电池标准电动势  $E^{\ominus}_{\text{cell}}$  值将有何变化:
- A.  $E^{\ominus}\{\text{离子/电极}\}$  与  $E^{\ominus}_{\text{cell}}$  各增加 1V;  
 B.  $E^{\ominus}\{\text{离子/电极}\}$  增加 1V,  $E^{\ominus}_{\text{cell}}$  不变;  
 C.  $E^{\ominus}\{\text{离子/电极}\}$  与  $E^{\ominus}_{\text{cell}}$  各减少 1V;  
 D.  $E^{\ominus}\{\text{离子/电极}\}$  减少 1V,  $E^{\ominus}_{\text{cell}}$  不变;
4.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的化学势为  $\mu$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的化学势分别为  $\mu_+$ 、 $\mu_-$ 。它们之间的关系为:
- A.  $\mu = \mu_+ + \mu_-$ ;    B.  $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$ ;  
 C.  $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$ ;    D.  $\mu = \mu_+ - \mu_-$ 。



5. 有两个一级反应构成平行反应, 机理为 , 下列说法错误的是:

A.  $k_B = k_1 + k_2$ ;    B.  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_D}$ ;    C.  $E_B = E_1 + E_2$ ;    D.  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

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。

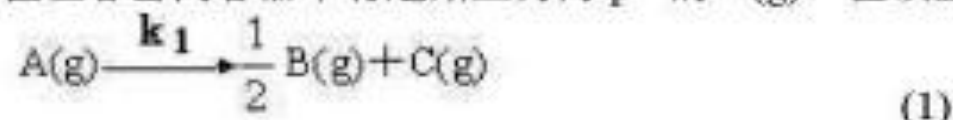
### 三、(20 分)(请答在指定题号的答题纸上)

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  $p=A V_m+B$  的途径可逆变化, 其中 A、B 是常数, 且已知  $A=10^4\text{Pa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (注: 此处单位印错了, 应为  $\text{Pa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}$ )
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  $p=A V_m+B$  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  $p^\ominus$  的  $A(g)$ 。在该温度下按下式分解：



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

计算：后在该容器中  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  各物质的分压。

## 五、(18分)

已知反应  $H_2(p^\ominus) + Ag_2O(s) \rightarrow 2Ag(s) + H_2O(l)$  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(注：应为焓)  $\Delta_r H_m$  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  $E^\ominus \{OH^- | Ag_2O(s), Ag\}$ 。

## 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)(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  $x_B=0.7$ )。在温度为  $40^\circ\text{C}$  时, 化合物 C 存在转熔反应:  $C(s) \rightarrow B(s) + \text{溶液}(x_B=0.55)$ 。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的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。注: 缺)

系统组成 ( $x_B$ )	0.15	0.20	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 2003

(选择题 15 分, 填空 39 分, 其余计算题 7 题 96, 共 150 分)

注意事项: 答案写在答题纸上,  $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\ominus$ , 作图用铅笔答在指定页码的答题纸上。

## 一、选择题(15 分)

7. 理想气体恒温向真空膨胀的过程, 下列正确的是:

A.  $\Delta U < 0$ ; B.  $Q > 0$ ; C.  $\Delta H = 0$ ; D.  $W < 0$ 。8. 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. 向左移动; B. 不移动; C. 向右移动; D. 无法确定。

9. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是:

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  $q_n, q_e$ 。10. 对基元反应  $2A \xrightarrow{k_A} C$ , 下列反应速率方程中正确的是: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.  $-\frac{dC_A}{dt} = 2 k_A C_A^2$ 11. 光化学反应的初级过程:  $A + h\nu \rightarrow A^*$ , 其反应速率应当: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。

12. 物理吸附的吸附作用力和吸附层分别是:

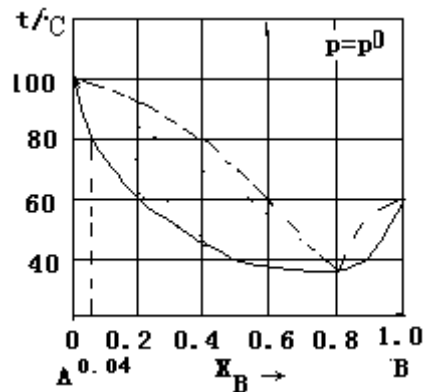
A. 范德华力、单、多分子层吸附; B. 范德华力、多分子层吸附;  
C. 化学键力、单、多分子层吸附; D. 化学键力、单分子层吸附。13. 在含有  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  的硝酸盐溶液中, 若各金属离子的活度相同, 已知它们的标准电极电势如下: $E^0\{Zn^{2+}|Zn\} = -0.7628V$ ;  $E^0\{Cd^{2+}|Cd\} = -0.4026V$ ;  $E^0\{Ni^{2+}|Ni\} = -0.2300V$ 。

电解时，在惰性电极上，金属的析出顺序为(各金属的析出时的超电势忽略不计)。

A.  $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Ni$ ; B.  $Ni \rightarrow Cd \rightarrow Zn$ ; C.  $Cd \rightarrow Zn \rightarrow Ni$ ; D.  $Ni \rightarrow Zn \rightarrow Cd$ 。

## 二. 填空题(39分)

- 恒温 298K 条件下, 1mol 某气体由  $0.03m^3$  被压缩至  $0.01m^3$ , 若该气体作为理想气体, 则该过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 零,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 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  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 零,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 零。(填: 大于、小于或等于)
- 1mol 理想气体 ( $C_{v,m} = 2.5R$ ), 由 350K, 400kPa, 经绝热可逆膨胀至 298K, 该过程的  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 零,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 零。(填: 大于、小于或等于)
- 当固体  $SiO_2$  微粒与水接触时, 可生成弱酸  $H_2SiO_3$ , 它的电离产物  $SiO_3^{2-}$  不全扩散到溶液中去, 而是有一部分仍然吸附在  $SiO_2$  微粒表面上, 形成带电胶核, 该胶核带 \_\_\_\_\_ 电荷, \_\_\_\_\_ 为反离子, 其胶团结构式为 \_\_\_\_\_。
- 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)  $g_t$  \_\_\_\_\_;  $g_r$  \_\_\_\_\_;  $g_v$  \_\_\_\_\_。
- 已知 298K 和 100kPa 下,  $E^0\{H^+|H_2(g)\} = 0V$ ;  $E^0\{Cu^{2+}|Cu\} = 0.34V$ ;  $E^0\{Ni^{2+}|Ni\} = -0.23V$ 。  
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) \_\_\_\_\_; 电池反应 \_\_\_\_\_; 计算  $E^0(\text{电池}) =$  \_\_\_\_\_ V。
- 下图为 A、B 两组分系统在 100kPa 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 4mol A(液) 与 1mol B(液) 的混合物在 100kPa 下 80°C 达平衡时,  $y_B =$  \_\_\_\_\_;  $x_B =$  \_\_\_\_\_;  $n_l =$  \_\_\_\_\_ mol;  $n_g =$  \_\_\_\_\_ mol。

14. 实验题: 恒温槽主要由 \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; 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, 而其它部件全部接通电源, 此时恒温槽内的恒温浴介质的温度会 \_\_\_\_\_ (上升、不变)

## 三. 计算题

1. (20分) 将装有 0.2mol 液体苯的小玻璃瓶放入  $10dm^3$  的恒容密闭的真空容器中, 该密闭容器置于 80.1°C 的恒温水浴中。已知苯在 100kPa 下的沸点为 80.1°C,



且苯的蒸发焓

$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}=30.878\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若将盛有液体的小玻璃瓶破碎，直至苯蒸发至平衡。

计算：(1) 恒容密闭容器中，苯蒸汽的压力；

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

设：苯蒸汽可视为理想气体，与气相体积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， $T$ - $S$  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	$(\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
1. $\text{C}_{\text{石墨}} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$	$-26700 - 20.95T/\text{K}$
2. $\text{Si}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{s})$	$-17300 - 15.71T/\text{K}$
3. $\text{Si}(\text{s}) + \text{C}_{\text{石墨}} \rightarrow \text{SiC}(\text{s})$	$-12700 + 1.66T/\text{K}$
4. $\text{ZrSiO}_4(\text{s}) + 4\text{C}_{\text{石墨}} \rightarrow \text{ZrC}(\text{s}) + \text{SiO}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$	$100570 - 47.62T/\text{K}$

求下述反应在标准状态下反应能发生的最低温度。



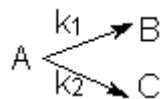
4. (8分) 某独立的定域子系统，粒子分布在三个非简并的能级上，粒子的分布数为： $n_0, n_1, n_2$ 。若以基态为能级基点，其每个能级能量间隔为  $25K$  时的  $kT$  值。计算：(1)  $25K$  时计算系统中粒子在各能级上的粒子数与基态上粒子数之比： $n_1/n_0=?$   $n_2/n_0=?$   
(2) 上述温度下，系统中分子的配分函数  $q^0$  (基态能量规定为零)。

5. (18分) 有电池  $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$ ，已知  $298K$  时物质的热力学性质如下：

	$\text{AgCl}(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{Ag}(\text{s})$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-127.035	0	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	96.106	222.949	42.702

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

6. (12分) 某平行反应，其机理如下：



已知：各基元步骤的反应速率常数  $k$  与温度的关系分别为：

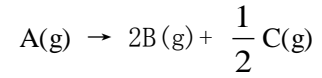
$$\ln\left(\frac{k_1}{\text{min}^{-1}}\right) = -\frac{3000}{T/K} + 5.2$$

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

- 写出总反应的速率方程式；
- 写出反应活化能  $E_{\text{总}}$  与各基元反应活化能的关系式；

(3) 计算：500K 时，总反应的活化能。

7. (14 分) 气体 A 的分解反应为：



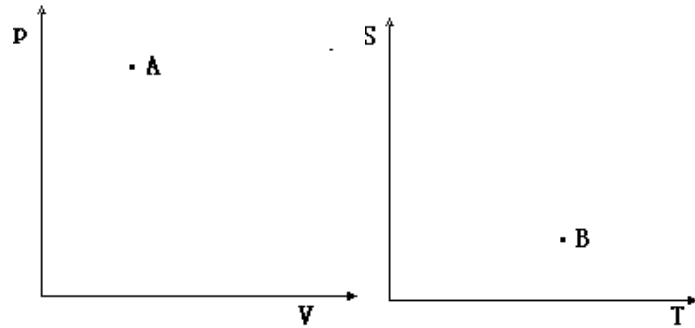
其反应速率常数为  $k=4.8 \times 10^{-4} \text{ 秒}^{-1}$ 。

(1) 求反应的半衰期；

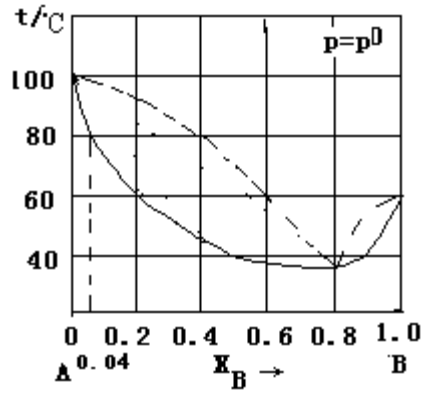
(4) 求 10 分钟时反应的转化率；

(5) 若 A 的初始压力为 50kPa，问 10 分钟时系统的总压力为多少？

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 4mol A(液)与 1mol B(液)的混合物在 100kPa 下 80°C 达平衡时,  $y_B = \underline{\hspace{2cm}}$ ;  $x_B = \underline{\hspace{2cm}}$ ;  $n_l = \underline{\hspace{2cm}}$  mol;  $n_g = \underline{\hspace{2cm}}$  mol。

## 北京化工大学2004

(由北京石油化工学院李汝雄教授做参考答案并做成文本文件)

(选择题30题50分, 其余计算题6题100分, 共150分)

注意事项: 答案写在答题纸上,  $p^\ominus = 100\text{kPa} \approx 101.325\text{kPa}$ , 用红色或铅笔不计成绩。

### 一、选择题(50分)

2. 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20.0 kJ。则过程的W:

A. =20kJ; B. <20kJ; C. >20kJ; D. 等于其它值。

4. 若要通过节流膨胀达到致冷的目的, 则焦耳-汤姆生系数为:

B.  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H=0}$       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  $\mu_{J-T}$  的取值无关

6. 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. 随温度增加而D. 增加; B. 随温度增加而E. 减少;  
C. 与温度变化无关; D. 与温度变化无规律;。

9. 1mol理想气体经过一个恒温不可逆压缩过程, 则该过程:

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

12. 在298K时已知气相反应  $2A(g) + B(g) \rightarrow 2C(g)$  的  $\Delta_r G_m^\theta$  为  $-514.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则发生1mol反应的  $\Delta A^\theta$ :

G.  $\Delta A^\theta = -H. \quad 514.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  B.  $\Delta A^\theta = 0$

C.  $\Delta A^\theta > -514.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  D.  $\Delta A^\theta < -514.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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. 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:  $\ln(p/\text{kPa}) = A - 4883.8/(T/\text{K})$ 。水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{vap} H_m$  为:

- 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。

8. 由2molA和2molB形成理想液态混合物, 已知某温度下  $P_A^* = 90 \text{ kPa}$ ,  $P_B^* = 30 \text{ kPa}$ 。则平衡气相摩尔分数之比  $y_A : y_B$  为:

- B. 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:

A.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S,p,n_1}$  B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$  C.  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n_1}$  D.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$

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质的变化情况为:

- 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(α,β,⋯,Φ)系统, 自发过程或达到平衡的判据是:

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

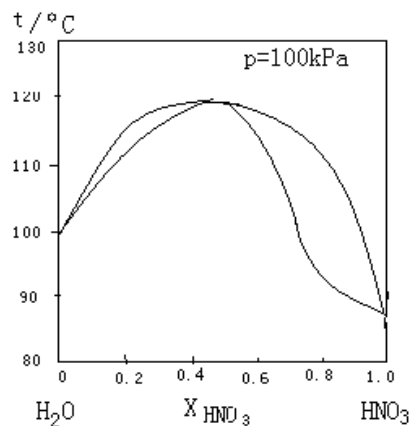
12. 反应  $\frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ , 当 $\text{H}_2$ 因反应消耗了0.3 mol时, 反应进度 $\xi$ 为:

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

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:

- 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, 塔项和塔釜分别得到:

- A. 塔项: 恒沸混合物, 塔釜: 纯 $\text{HNO}_3$   
C. 塔项: 纯 $\text{HNO}_3$ , 塔釜: 纯水  
E. 塔项: 纯 $\text{HNO}_3$ , 塔釜: 恒沸混合物

G. 塔项：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：

A.  $q_{tr}$ 、 $q_R$ 、 $q_V$ 、 $q_e$ 、 $q_n$ 均不变； B.  $q_{tr}$ 变化， $q_R$ 、 $q_V$ 、 $q_e$ 、 $q_n$ 均不变；

C.  $q_R$ 不变， $q_{tr}$ 、 $q_V$ 、 $q_e$ 、 $q_n$ 均变； D.  $q_{tr}$ 、 $q_R$ 、 $q_V$ 、 $q_e$ 、 $q_n$ 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：

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.  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ; 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.  $0.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  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，浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ 三种电解质水溶液，离子平均活度系数最小的是：

B. 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	$E^\theta / \text{V}$
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

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

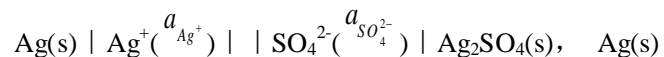
A.  $1.8 \times 10^{-6}$  B.  $6.96 \times 10^{-7}$  C.  $8.34 \times 10^{-4}$  D. 以上都不对

21. 298K和  $P^\theta$  压力下，有化学反应： $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(P^\theta) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$

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

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

22. 298K和 $p^\theta$ 压力下, 有电池如下:



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

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

23. 有恒温、恒容下的某气相反应 $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow \text{C(g)}$ , 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:

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

24. 有下列反应:  $\text{A(g)} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B(g)} + \text{C(g)}$

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

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

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

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

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

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

27. 473.2 K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:

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

该吸附的饱和吸附量为:

- 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:

- 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:



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. 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： $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$  (设  $a > 0$ ，常数)

(3) 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) 1mol该气体由始态(T, V<sub>m</sub>)恒温可逆变化到终态(T, 2V<sub>m</sub>)，计算过程的W、Q、ΔU<sub>m</sub>、ΔH<sub>m</sub>、ΔS<sub>m</sub>。

三、(15分)

有化学反应： $U(s) + \frac{3}{2}H_2(g) = UH_3(s)$

已知：温度在450K—725K范围内，反应系统中H<sub>2</sub>的平衡压力遵从方程：

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

(2) 写出UH<sub>3</sub>(s)的标准摩尔生成焓与温度关系式；

(4) 计算上述反应的标准摩尔热容差  $\Delta_r C_{p,m}^\theta$

四、(10分)

已知N<sub>2</sub>(g)的振动特征温度  $\Theta_v = 3388 \text{ K}$ ，若以振动基态为能量零点基准：

- (1) 计算298.15 K时 $\text{N}_2$ 分子振动配分函数  $q_v^0$ ;
- (2) 若在某温度下 $\text{N}_2$ 分子的振动配分函数  $q_v^0=2$ ; 求此时系统的温度?

## 五、(20分)

已知298K时电池:

$\text{Pt}, \text{H}_2(100 \text{ kPa}) \mid \text{稀NaOH} \mid \text{Ag}_2\text{O(s)}, \text{Ag(s)}$  的电动势 $E=1.172\text{V}$ 。

- (1) 写出上述电池的电极与电池反应;
- (2) 求298K时 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的  $\Delta_f G_m^\theta$  值;
- (3) 求该温度下 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的分解压

已知: 298K时  $\Delta_f G_m^\theta [\text{H}_2\text{O(l)}] = -237.19 \text{ kJ/mol}$ 。

## 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:

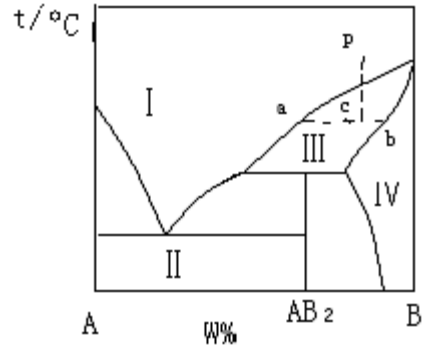
(此题图画在答题纸上, 答在此处不给成绩)

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

- (4) 采用作图法线性拟合, 求反应的表现活化能及指前因子 $k_0$ ; (坐标纸在答题纸上)
- (5) 求373.2K时反应的半衰期 $t_{1/2}$ 及反应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				
稳定相态				
自由度				

(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?

### 北京化工大学 2005 年招收硕士生入学试题

(由北京石油化工学院李汝雄教授做参考答案并做成文本文件)

(选择题 10 题 20 分, 填空题 10 题 20 分, 计算题 6 题 100 分, 证明 1 题 10 分, 共 150 分)

注意事项: 答案写在答题纸上, 用红色或铅笔不计成绩。

#### 一、选择题(20 分)

15. 当理想气体反抗一恒外压作绝热膨胀时, 则:

- A.  $\Delta H=0$ ; B.  $\Delta U=0$ ; C.  $\Delta H>0$ ; D.  $\Delta U<0$

16. 从热力学基本关系式可导出  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = ( \quad )$

- A.  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$       B.  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p > 0$       C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$       D.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

17. A、B 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( ) 组分 B 在液相中的含量。

- A. 大于      B. 小于      C. 等于      D. 不能确定

18. 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. 增大      B. 减小      C. 不变      D. 不能确定

19. 分子的平动、转动和振动的能级间隔可以表示为  $\Delta\epsilon_t$ 、 $\Delta\epsilon_r$  和  $\Delta\epsilon_v$ ，第一激发态与基态能量的差的大小顺序为：

- A.  $\Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_t > \Delta\epsilon_r$       B.  $\Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_t$       C.  $\Delta\epsilon_t > \Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_r$       D.  $\Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_t > \Delta\epsilon_v$

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：

- 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. 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：

- 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：

- A. 10min      B. 20min      C. 30min      D. 40min

10. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为：

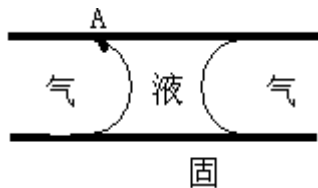
电解质	KNO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
聚沉值/mol · dm <sup>-3</sup>	50	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为：

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

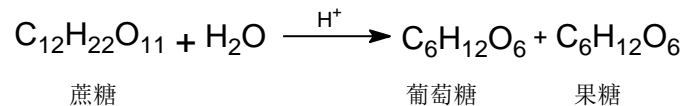
## 二、填空题(20分)

- 1mol 理想气体从  $p_1=0.5\text{Mpa}$  节流膨胀到  $p_2=0.1\text{Mpa}$  时的熵变为  $\Delta S=$ \_\_\_\_\_。
- $60^\circ\text{C}$  时, 某液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 饱和蒸气压的 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, 则气相中 B 的摩尔分数为\_\_\_\_\_。
- 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为\_\_\_\_\_; 最大自由度为\_\_\_\_\_; 它们分别是\_\_\_\_\_变量。
- 已知某气体反应  $300^\circ\text{C}$ , 低压下的  $K^\theta=3.8\times 10^{-3}$ , 当该反应在  $300^\circ\text{C}$ , 高压下进行  $K_p^\theta=$ \_\_\_\_\_, (已知该反应的  $K_\phi=0.773$ )。
- 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的\_\_\_\_\_。
- 某一级反应每分钟反应物转化掉 6%, 则该反应的速率常数  $k=$ \_\_\_\_\_。
- 在临界状态下, 由于气液界面\_\_\_\_\_, 所以液体的表面张力\_\_\_\_\_。
- 强电解质  $\text{MgCl}_2$  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\_\_\_\_\_。
- 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  $\theta$ 。



(画在答题纸指定位置上)

24. 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\_\_\_\_\_性质, 随着水解反应进行, 体系的\_\_\_\_\_逐渐由\_\_\_\_\_变到\_\_\_\_\_。实验中采用\_\_\_\_\_ (仪器) 进行测量。

## 三、(20分)

$25^\circ\text{C}$  条件下, 密闭恒容的容器中有 1mol 葡萄糖  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$  在  $\text{O}_2(\text{g})$  中完全燃烧, 生成同温下的  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。过程放热  $2808\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。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熵变  $\Delta_r S_m^\theta = 182.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵：

	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	O <sub>2</sub> (g)
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213.74	69.91	205.14

1. 计算 298K 时 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(s) 的标准熵  $S_m^\theta$ 。
2. 计算 298K 时 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(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： $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ；
2. 导出此气体的绝热可逆过程方程。

#### 五、(26 分)

有晶形转变过程： $\alpha\text{-H}_2\text{S}(\text{s}, \text{红}) \rightarrow \beta\text{-H}_2\text{S}(\text{s}, \text{黑})$

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

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<sub>2</sub>S(s,红)  $\rightarrow$   $\beta$ -H<sub>2</sub>S(s,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<sub>2</sub>S(s) 稳定态是  $\alpha$  型还是  $\beta$  型?
5. 计算在 525°C 时, 两相处于平衡时系统的压力。

已知:  $\rho(\alpha, \text{红})=8.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho(\beta, \text{黑})=7.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 且不随压力变化。

#### 六、(12 分)

已知 I<sub>2</sub> 的下列有关数据:

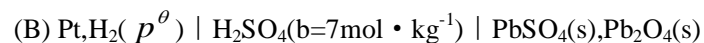
	三相点 O	临界点 C	正常熔点 a	正常沸点 b
t/°C	113	512	114	184
p/Pa	12	11600	100	913

1. 画出 I<sub>2</sub> 的示意相图, 在图上标明 O, C, a, b 点的位置和各区域的相态; (画在答题纸的指定位置上)
2. 结合示意图完成下表; (填在答题纸的指定表中)

	组分数 C	相数 P	自由度 F
区域			
OC 线			
O 点			

#### 七、(22 分)

有电池(A), (B)



在 298.15K 时测得上述电池电动势分别为  $E_A=0.5655\text{V}$ ,  $E_B=1.7501\text{V}$ 。

已知: (A)和(B) 电池的标准电动势分别为  $E_A^\theta=0.6152\text{V}$ ,  $E_B^\theta=1.6849\text{V}$ 。

1. 写出电池(A)和(B)的电极反应与电池反应;
2. 计算 298.15K 时  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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:  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$

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( $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ ), 已知相邻能级间隔值  $\Delta\varepsilon$  等于 100 K 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  $\frac{n_1}{n_0}$ ,  $\frac{n_2}{n_0}$ 。
2. 若能量基准定在基态能级, 100 K 时粒子的配分函数  $q^0$ ?
3. 100 K 时系统的摩尔热力学能  $U_m^0$ ?



## 北京化工大学

## 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. 答案必须写在答题卡上, 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. 单选并题、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:

- 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:

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

3. 某真实气体反应的标准平衡常数用  $K_p^\ominus$  表示, 用  $K_p^\ominus$  的大小与下列因素有关的是:

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

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

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

373K 时:

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

5. 某反应  $A \rightarrow Y$ , 其速率常数  $k_2 = 6.93 \text{ min}^{-1}$ , 则该反应物 A 的浓度从  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  变到  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  所需时间为:

- A. 0.2min;      B. 1min;      C. 0.5min;       D. 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:

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

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

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

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

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.  $q_e$ 。

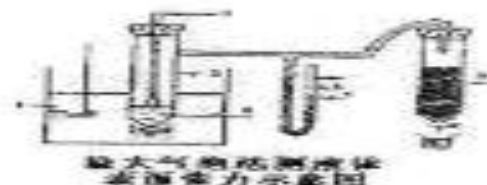
9. 298K 时，乙醇水溶液的表面张力随浓度的变化率符合下列公式：

$\frac{d\sigma}{dc} = (-5.00 \times 10^{-4} + 4.00 \times 10^{-4}c) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，式中  $c$  为乙醇的浓度，当  $c=0.5$  时，溶液的表面过剩量为：

- A.  $5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ；      B.  $6.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ；  
 C.  $5.06 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ；       D.  $5.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

10. 在何温度下采用最大气泡法测定装置（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. 毛细管的膨涨数；      B. 抽气管的液滴数；  
 C. 压力计的最小读数；      D. 压力计的最大压强。



## 二、填空题（20分）

1. 1mol 单原子理想气体，从  $(p, V, T_1)$  状态，等容冷却到  $(p, V, T_2)$  状态，则该过程的  $\Delta U$       0， $\Delta H$       0， $\Delta S$       0， $w$       0（填“>”或“<”）。

2. 25℃ 时，在 1mol  $\text{C}_2\text{H}_6$ （液）和 1mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ （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  $\text{C}_2\text{H}_6$ （液）和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ （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    ；正交硫的熔点随着压力的降低而    。（填“上升或下降”）

4. 由反应  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  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  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) =$       V。

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

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

7. 高分子溶液固体去湿级用“体” $V_r$ ，可使固体表面的分布函数    ，或    。（填：增加、降低或不变）

8. 测恒流槽的灵敏度时，在一定温度下测量恒流槽的  $I$ （温度） $-t$ （时间）曲线如右图所示，曲线 a 的灵敏度比曲线 b 的灵敏度    。（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) 若气体为球形气体, 求终态温度  $T_2$ , 并用题给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:  $5B_2H_6(g) = 2B_2H_4(g) + 5H_2(g)$

已知上述物质 298K 时数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$B_2H_6(g)$	31.4	232.88
$B_2H_4(g)$	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  $K^\ominus$ ;

(2) 若反应  $\Delta_f G_m^\ominus = 0$ , 500K 时反应的  $\Delta_r A_m^\ominus$ 。

3. (20分)

已知 298K 下:

(1) 写出电池:  $\text{H}_2(g, p^\ominus) | \text{NaOH}(aq), \text{HgO}(s) | \text{Hg}(l)$  的电极反应和电池反应式;(2) 求上述电池的标准电动势  $E^\ominus$ ;

(3) 若已知 298K 时各物质的标准熵为:

物质	$\text{H}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{Hg}(l)$	$\text{HgO}(s)$
$S_m^\ominus / [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	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。

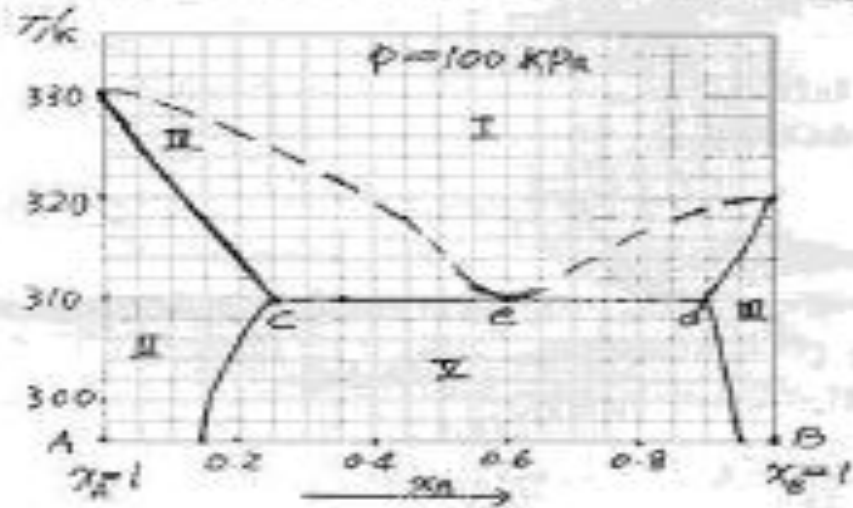
4. (26分)

反应物 A 的热分解反应为:  $\text{A}(g) \rightarrow 2\text{B}(g)$ , 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  $t_{1/2} = 1175\text{s}$ , 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  $4.007 \times 10^5 \text{Pa}$ , 试求:

(1) 553K 时, 该反应的表现速率常数  $k(553\text{K})$ ;(2) 553K 时, 当测得总压为  $2.475 \times 10^5 \text{Pa}$  时反应经历的时间为多少?(3) 已知 553K 时:  $\frac{dk}{dT} = 6.65 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ , 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:



(1) 请完成下表: (请填写在答题纸的表中)

区域	相数	相态	条件自由度
I			
II			
IV			
V			

(2) 有系统组成为  $x_B = 0.65$  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 2007 年招收硕士生入学物理化学试题

(由北京石油化工学院李汝雄教授做参考答案并做成文本文件)

(选择题 15 题 $\times$ 2=30 分, 计算题 6 题 120 分(其中证明推导 10 分, 统计 10 分)共 150 分)

注意事项: 答案写在答题纸上, 用红色或铅笔不计成绩。

## 一、选择题(30 分)

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:

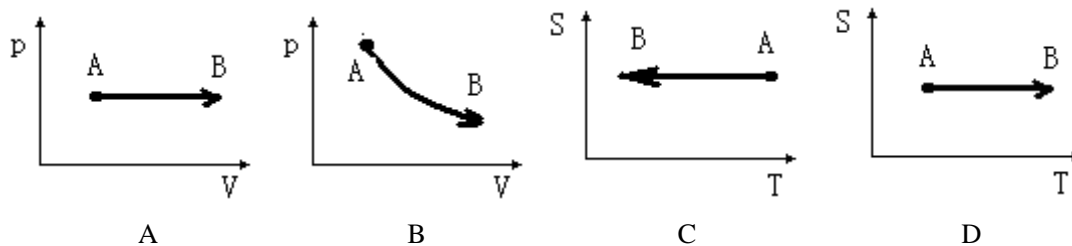
- A.
- $Q$
- B.
- $Q+W$
- C.
- $W$
- (当
- $Q=0$
- 时)    D.
- $Q$
- (当
- $W=0$
- 时)

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:

- 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.
- $-2839 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 有反应:  $2\text{CuBr}_2(\text{s}) = 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$ 已知 487 K 时溴化铜  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  的分解压力为 4.60 kPa, 则此温度下上述反应的标准平衡常数为  $K^\theta$ :

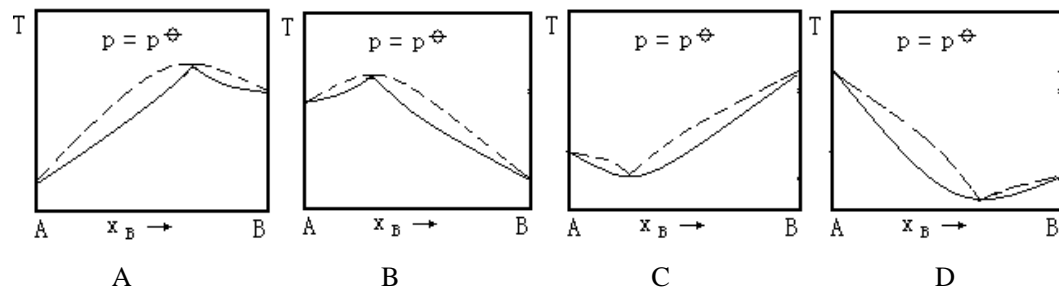
- A. 4.60    B. 460    C. 0.046    D. 0.46

4. 某理想气体经绝热可逆压缩(A $\rightarrow$ B), 下列正确的图形是: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 0.5 mol 时, 反应进度  $\zeta$  为: A. 0.25 mol    B. 0.50 mol    C. 1.0 mol    D. 4.0 mol

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

7. 温度为  $T$  时, A(1) 和 B(1) 的饱和蒸汽压分别为 25.0 kPa 和 40.0 kPa。在该温度下 A(1) 和 B(1) 完全互溶, 当汽液平衡时, 液相组成  $x_A=0.5$  时, 气相中  $p_A=15.0$  kPa, 则此二组分系统在常压下的沸点~组成图应是下列中哪一个:



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:

$p_{A_2,0} / kPa$	28.0	14.0	7.0
$t_{1/2} / min$	2.0	4.0	8.0

则该催化剂反应为:

- A. 零级    B. 三级    C. 一级    D. 二级

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

- A.  $S_m^\theta(CO) > S_m^\theta(N_2)$     B.  $S_m^\theta(CO) < S_m^\theta(N_2)$     C.  $S_m^\theta(CO) = S_m^\theta(N_2)$     D. 不确定

10. 在 298 K 时, 平面水面上水的饱和蒸汽压为 3.168 kPa, 在相同温度下, 若小水滴半径为 3nm, 此时, 水的饱和蒸汽压是该温度下平面液体饱和蒸汽压的倍数为:

(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. 3.618    D. 0.706

11. 温度为  $T$  时, 浓度为均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  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。

- 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:

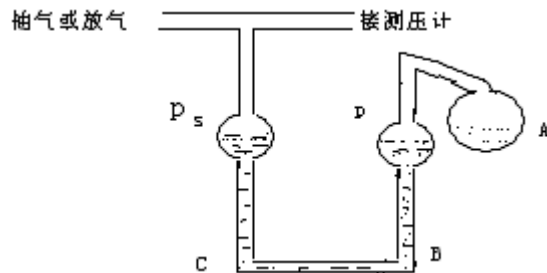
- A. 8: 1    B. 4: 1    C. 6: 1    D. 3: 1

13. 憎液溶胶与大分子溶液主要性质上的区别在于:

- 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:  $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

等压计(示意图见右图)A 管中装氨基甲酸铵, 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    B. 空气没排干净    C. 两种可能都有    D. 其它原因

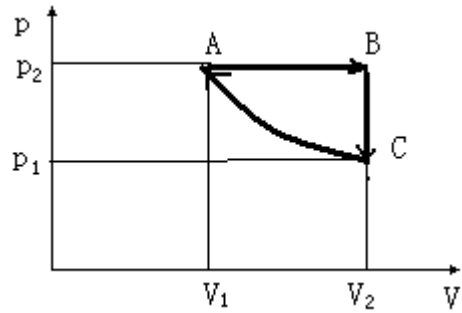
15. 测定蔗糖水解反应速率常数用物理法在线测定浓度, 所用物理仪器是:

- A. 电导仪    B. 折光仪    C. 旋光仪    D. pH 计



二、(30分) 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  $T_A=546$  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  $W$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ 。



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

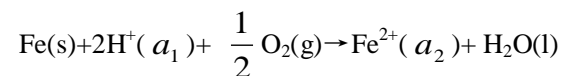
该反应的标准平衡常数在 298 K 和 323 K 时分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$ 。

(1) 求 298 K 达平衡时系统的组分数、相数和自由度;

(2) 298 K 时, 将  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  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 323 K 时上述分解反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ ,  $\Delta_r S_m^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

四、(25 分) 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:



(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) 已知下述电池的标准电动势:

$$\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\theta) \mid \text{H}^+(\text{a}_{\text{H}^+} = 1) \mid \text{O}_2(\text{g}, p^\theta), \text{Pt} \quad E_1^\theta = 1.229 \text{ V}$$

下列标准电极电势可以选用:

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

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  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

五、(20 分) 反应  $\text{A} \xrightleftharpoons[k^{-1}]{k_1} \text{B}$  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 400 K 时反应达平衡时 A 和 B 的浓度  $C_{A,e} = ?$   $C_{B,e} = ?$

六、(10 分) 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。

七、(10 分)  $\text{Cl}_2$  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  $\text{Cl}_2$  的温度为多少? (已知  $\text{Cl}_2$  的振动特征温度  $\Theta_v = 801.3 \text{ K}$ , 式中  $k$  为 Boltzmann 常数)

(2) 常温(300 K)下,  $\text{Cl}_2$  分子振动运动处于基态还是激发态。

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

## 一、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.  $\frac{V}{C_p}$ 。

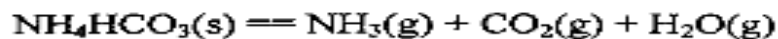
4. 已知在 318K 时丙酮(A)的蒸汽压  $p_A^* = 43.06 \text{ kPa}$ 。今有丙酮(A)—三氯甲烷(B)二组元液态混合物, 在该温度下达气液平衡时, 液相中三氯甲烷(B)的摩尔分数为  $x_B = 0.30$  时, 气相中丙酮(A)的蒸汽压  $p_A = 26.77 \text{ kPa}$ , 若以纯液体为标准态, 则此液态混合物:

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  $\Delta_r H_m^\ominus < 0, \Delta_r S_m^\ominus > 0$ , 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  $C$  和自由度数  $F$  为:

A.  $C=3, F=2$ ;      B.  $C=2, F=1$ ;      C.  $C=1, F=0$ ;      D.  $C=1, F=1$ 。

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.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$ ;     X  
 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子离域系统的是:

- 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  $\text{CuCl}_2$  ( $\alpha=1$ ) 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)

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

(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；

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

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

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

试求 1mol 汞恒压  $p^\ominus$  下，发生下列过程的  $W_\infty$ ， $\Delta S$ 。



设  $V_m(l) \ll V_m(g)$ ，且  $\text{Hg}(g)$  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	$p/kPa$
1	$\text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0.107
2	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0.747
3	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	1.040

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

- 求上述反应在 298.15K 时标准平衡常数  $K^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;
- 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?
- 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)

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

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = -\frac{3637.1}{T/\text{K}} + C$$

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  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  和摩尔气化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m$ ;
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。

## 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  $C_{A,0}$  成反比。当 967K 时，若 A 的初始分压  $p_{A,0} = 39.20 \text{ kPa}$  时，反应掉 50% 的时间为 1520s。而在 1030K 时，若 A 的初始压力

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

1. 试求此反应的反应级数；
2. 计算 967K, 1030K 时速率常数  $k_1, k_2$ ；
3. 计算反应的表现活化能。

## 七. (18 分)

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

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 298K 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：

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

2. 当 298.15K 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。

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.  $p^\ominus = 100 \text{ kPa} \approx 101.325 \text{ kPa}$ 。
5.  $T^\ominus = 298.15 \text{ K}$ 。

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  $\Delta U = n \int_1^2 C_{V,m} dT$

C. 理想气体恒压且  $W=0$  的过程  $\Delta U = n \int_1^2 C_{V,m} dT + p(\Delta V)$

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  $\text{H}_2\text{O}(l)$  的化学势为  $\mu^1$ ， $100^\circ\text{C}$ ， $101.325 \text{ kPa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(g)$  的化学势为  $\mu^2$ ，二者的关系是 \_\_\_\_\_。
 

A.  $\mu^1 > \mu^2$                       B.  $\mu^1 = \mu^2$                       C.  $\mu^1 < \mu^2$                       D. 没有确定关系

5. 苯和甲苯能形成理想液态混合物，在 20℃ 时，当 1mol 苯和 1mol 甲苯混合时，该过程的  $\Delta_{\text{mix}}G$  \_\_\_\_\_。

A. =0

B. >0

C. <0

D. 不能确定

6. 对于组成恒定的系统，下列偏导数小于零的是 \_\_\_\_\_。

A.  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$

B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial \phi}\right)_T$

C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

D.  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

7. 二组分液相完全互溶系统的相图中，对恒沸混合物的描写，下列不正确的是 \_\_\_\_\_。

A. 其沸点随外压的改变而改变

- B. 恒沸混合物的组成随压力的改变而改变  
 C. 平衡时, 气相和液相的组成相同  
 D. 与化合物一样, 具有确定的组成
8. 在统计热力学中, 分子能量零点的选择对下列物理量不产生影响的是\_\_\_\_\_。  
 A.  $U$                        B.  $H$                        C.  $S$                        D.  $G$
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  $k_1=k_{-1}$                        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                       B. 负吸附                       C. 正吸附                       D. 不能确定
12. 对  $b=0.002 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 其平均质量摩尔浓度  $b_{\pm} =$ \_\_\_\_\_。  
 A.  $1.78 \times 10^{-4}$                        B.  $2.28 \times 10^{-3}$                        C.  $4 \times 10^{-3}$                        D.  $3.175 \times 10^{-3}$
13. 胶体系统中, 下列对  $\zeta$  电势的推述不正确的是\_\_\_\_\_。  
 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  

$$-\frac{dc_B}{dt} = \underline{\hspace{2cm}}$$
 A.  $k_1c_A - k_2c_Bc_C$                        B.  $k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_Bc_C$   
 C.  $-k_1c_A + k_{-1}c_B + k_2c_Bc_C$                        D.  $k_1c_A - k_{-1}c_B + k_2c_Bc_C$
15. 分子运动的各配分函数中与压力有关的是\_\_\_\_\_。  
 A. 电子配分函数                       B. 平动配分函数                       C. 转动配分函数                       D. 振动配分函数
16. 某反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当有催化剂存在时其转化率\_\_\_\_\_。  
 A. =25%                       B. <25%                       C. >25%                       D. 不能确定
17. 下列系统属于定域子系统的是\_\_\_\_\_。  
 A. 真实气体                       B. 理想气体                       C. 理想液态混合物                       D. 晶体

18. 用氧弹量热计测量物质燃烧热的实验中, 雷诺曲线是用来校正\_\_\_\_\_所产生的误差。

- A. 搅拌所产生的热效应  
B. 物质的不完全燃烧  
C. 系统与环境间的热交换  
D. 以上全部

19. 298K 时, 已知  $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$ ,  $E^\ominus_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ V}$ , 则  $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} =$ \_\_\_\_\_。

- A.  $-0.16 \text{ V}$       B.  $0.16 \text{ V}$       C.  $0.18 \text{ V}$       D.  $-0.18 \text{ V}$

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  $T_2 =$  136.5 K, 该过程的  $\Delta H =$  1134.9 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  $\gamma_B =$  1.56。

3. 在一定  $T, p$  下, 反应  $A(g) \rightleftharpoons Y(g) + Z(g)$ , 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  $\alpha_2$   $\leq$   $\alpha_1$ 。(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  $80^\circ\text{C}$  时气相组成和液相组成分别为 0.2 和 0.35; 若当系统组成为  $x_B = 0.65$  时加热到  $85^\circ\text{C}$  时气相组成和液相组成分别为 0.75 和 0.55, 该系统对拉乌尔定律产生 最大正 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 增大, 阴极电极电势将 减小。(填“增大”、“减小”、“不变”)

6. 下列电解质对  $As_2S_3$  溶胶的聚沉值分别为  $KCl$  ( $49.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $MgSO_4$  ( $0.81 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $AlCl_3$  ( $0.093 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 则在电泳实验中  $As_2S_3$  的胶粒向 正极 移动。(填“正极”、“负极”)

7. 将  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $KCl$  溶液  $0.012 \text{ dm}^3$  与  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $AgNO_3$  溶液  $10 \text{ dm}^3$  混合制备  $AgCl$  溶胶, 其胶团结构为  $[AgCl]_m \cdot n Ag^+ \cdot (n-1) NO_3^-$ 。

8. 光化学反应初级过程的反应速率决定于 光强。

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 液面下, 液面上。

10. 直径为  $1 \times 10^{-3} \text{ m}$  的球形肥皂泡所受的附加压力为  $4 \times 10^3$  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 40Pa 时, 覆盖度  $\theta=0.05$ , 当  $\theta=0.5$  时苯蒸汽的蒸汽压力为 778.8 Pa。

12. 已知 HI 的光解反应机理为:



则该反应的量子效率  $\phi =$  1。

### 三. 综合题(80 分)

1. (20 分)

1mol 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 8214J·mol<sup>-1</sup>。

(1) 求 90℃ 时的  $p_A^*$ ？

(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量  $n_l, n_g$ 。

## 3. (20分)

25℃ 时，已知电池：Pt | H<sub>2</sub>(g, 100kPa) | HCl(b=0.1mol·kg<sup>-1</sup>) | AgCl(s) | 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 mol·kg<sup>-1</sup> 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 Ag|AgCl 的标准电极电势  $E^{\ominus}_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ ；

(3) 设计电池，求 25℃ 时 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  $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$  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  $A(g)$ ，其初始压力为  $40 \text{ kPa}$ ， $1200 \text{ K}$  时测得反应的半衰期为  $228 \text{ s}$ 。若使反应在  $1300 \text{ K}$  时进行，试计算：

- (1) 反应的速率常数  $k_p$ 。
- (2) 反应进行  $100 \text{ s}$  时系统的总压力。

## 5. (10分)

(1)  $N_2$  分子的转动特征温度为  $\Theta_r = 2.68 \text{ K}$ 。试计算  $300 \text{ K}$  时  $N_2$  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  $25^\circ \text{C}$  时形成半径为  $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  液滴时其蒸气压为平面液体饱和蒸气压的 2 倍，试计算水的表面张力。



北京化工大学  
2010 年攻读硕士学位研究生入学考试  
物理化学试题

注意事项

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

一、选择题(30 分)

1. 由理想气体状态方程  $pV_m=RT$  作为模型进行压力、体积修正可得到真实气体状态方程。若某气体的压力修正值为  $a$ ，体积修正值为  $b$ ，且  $a$ 、 $b$  均大于零，则下列修正后的真实气体状态方程正确的是\_\_\_\_\_。

- A.  $(p+a)(V_m+b)=RT$   
C.  $(p-a)(V_m+b)=RT$

- B.  $(p+a)(V_m-b)=RT$   
D.  $(p-a)(V_m-b)=RT$

2. 在  $25^\circ\text{C}$  下，环丙烷  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$  的  $\Delta_c H_m^\ominus = -2091.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则气态环丙烷的  $\Delta_f H_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(已知  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

- A.  $-53.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     B.  $-1412.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     C.  $53.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     D.  $1412.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3. 通过改变温度测定了不同温度  $T$  时无水乙醇液体的饱和蒸汽压  $p$  的数据，以  $\ln p \sim \frac{1}{T}$  作图得到一条斜率为  $-5122\text{ K}$  的直线，则无水乙醇液体的摩尔蒸发焓为\_\_\_\_\_。

- A.  $42.59\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$     B.  $-42.59\times 10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$     C.  $-42.59\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$     D.  $42.59\times 10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 已知某真实气体的状态方程遵循  $p(V_m-b)=RT$ ， $b$  为大于零的常数。则\_\_\_\_\_。

- A. 该气体的焓只与温度有关而热力学能不只与温度有关  
B. 该气体的热力学能只与温度有关而焓不只与温度有关

C. 该气体的热力学能和焓均只与温度有关

D. 该气体的热力学能和焓均不只与温度有关

5. 由 C(s)、CO(g)、CO<sub>2</sub>(g)、H<sub>2</sub>(g)、H<sub>2</sub>O(g) 五种物质组成的平衡系统, 独立组分数  $C$  为\_\_\_\_\_。

A. 1

B. 2

C. 3

D. 4

6. 挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中形成理想稀溶液, 在温度  $T$  时达气液平衡。若气相中 A 的组成为  $y_A =$  \_\_\_\_\_ 液相中 B 的组成为  $x_B = 0.15$ , 则溶质 B 的亨利常数  $k_{x,B} =$  \_\_\_\_\_。(已知该温度下纯 A 的饱和蒸汽压为 50.0 kPa)

A. 42.5 kPa

B. 50.0 kPa

C. 47.8 kPa

D. 35.0 kPa

7. 由 A、B 二组分形成液态混合物系统, 达成气-液平衡时, 对拉乌尔定律均产生一般正偏差,

则  $p_A$  \_\_\_\_\_  $p_A^* x_A$ ,  $\Delta_{\text{mix}} V$  \_\_\_\_\_ 0。

A. >, >

B. >, <

C. <, >

D. <, <

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

A. 保持压力不变, 通入惰性气体使体积增加一倍

B. 保持体积不变, 通入惰性气体使压力增加一倍

C. 保持体积不变, 通入 B(g) 使压力增加一倍

D. 增加压力使体积缩小一倍

9. 在 $\text{AgNO}_3$ 溶液与过量 $\text{KI}$ 溶液反应制得的 $\text{AgI}$ 溶胶中加入电解质溶液使 $\text{AgI}$ 溶胶聚沉, 下列电解质中聚沉能力最强的是\_\_\_\_\_。

- A.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$       B.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$       C.  $\text{NaI}$       D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

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

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

11. 能润湿毛细管的液体在毛细管中上升的高度反比于\_\_\_\_\_。

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

12. 在 $(NUV)$ 确定的系统中, 已知 $\text{I}_2$ 的振动特征温度 $\theta_v = 307\text{K}$ , 则 $25^\circ\text{C}$ 时分布在相邻两个振动能级上的分子数之比 $n(v+1) : n(v) =$ \_\_\_\_\_。

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

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

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

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

$A_m^\infty(\text{CaCl}_2) =$ \_\_\_\_\_  $\times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

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

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

## 二. 简答题(25分)

1. 在 $373.15\text{K}$ ,  $101.325\text{kPa}$ 条件下,  $1\text{mol}$ 液态水可逆变为 $1\text{mol}$ 水蒸气, 该过程的 $\Delta G$ \_\_\_\_\_0 (填 $<$ 、 $>$ 或 $=$ ); 若该变化过程为向真空蒸发至相同终态, 则 $\Delta G$ \_\_\_\_\_0 (填 $<$ 、 $>$ 或 $=$ ), 并说明原因。

2. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 1.07 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ,

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

3. 何为偏摩尔量? 举例说明它和化学势之间的区别。

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

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

## 三. 综合题

## 1. (20 分)

1mol 双原子理想气体进行如下过程:

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

## 2. (13 分)

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

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

- (1) 计算该反应 298K 时  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $K^\ominus(298\text{K})$ ;
- (2) 设反应的摩尔反应焓变不随温度变化, 求 500K 时的  $K^\ominus(500\text{K})$ ;

## 3. (12分)

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

$T/^\circ\text{C}$	溶液 1		溶液 2	
	气相组成 $y_B$	液相组成 $x_B$	气相组成 $y_B$	液相组成 $x_B$
81	-	-	1	1
78	0	0	0.85	0.97
75	0.1	0.02	0.76	0.95
72	0.2	0.04	0.68	0.93
70	0.26	0.08	0.65	0.92
68	0.31	0.12	0.62	0.91
65	0.38	0.2	0.57	0.85
63	0.48	0.48	0.48	0.48

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

## 4. (20分)

- (1) 写出电极反应、电池反应及电池电动势 $E$ 的能斯特方程式；
- (2) 在298 K条件下，若 $b=0.002 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时该电池的电动势 $E=1.2582 \text{ V}$ ，计算 $\text{ZnCl}_2$ 的平均质量摩尔浓度 $b_{\pm}$ 及平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ ；
- (3) 计算在298K时电池反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 。
- (4) 已知电池反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}=192.973 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算该电池标准电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p$ 。

## 5. (15分)

某气相反应  $A \rightarrow P$  的反应机理如下：



- (1) 用稳态近似法导出生成 $P$ 的速率方程 $\frac{dc_P}{dt}$ ；
- (2) 讨论当 $k_1 c_A \gg k_2$ 及 $k_1 c_A \ll k_2$ 时反应的级数；
- (3) 由2中结果讨论如何测定反应 $\textcircled{1}$ 的活化能 $E_1$ ，并写出其表达式。

## 6. (8分)

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

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

## 7. (7分)

在(UVN)确定的系统中，已知粒子各种运动形式的配分函数为：

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

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

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