

# 北京化工大学

## 攻读硕士学位研究生入学考试

### 物理化学样题

#### 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. 波尔兹曼常数  $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，法拉第常数  $F=96500 \text{ C}$ 。

#### 一、选择题

1. 将 1mol 在温度  $T$  及其饱和蒸汽压  $p^*$  下的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  分别经过程 I: 等温、等压蒸发及过程 II: 向真空蒸发, 变为相同温度、相同压力下的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。下列关系正确的是\_\_\_\_。  
A.  $\Delta G(\text{I}) \neq \Delta G(\text{II}), \Delta H(\text{I}) = Q(\text{I}), \Delta H(\text{II}) \neq Q(\text{II})$   
B.  $\Delta G(\text{I}) = \Delta G(\text{II}), \Delta U(\text{I}) = Q(\text{I}), \Delta H(\text{I}) = \Delta H(\text{II})$   
C.  $\Delta G(\text{I}) = \Delta G(\text{II}), \Delta H(\text{I}) = \Delta U(\text{I}), \Delta H(\text{II}) \neq Q(\text{II})$   
D.  $\Delta G(\text{I}) = \Delta G(\text{II}), \Delta H(\text{I}) = Q(\text{I}), \Delta H(\text{II}) \neq Q(\text{II})$
2. 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. 等温等压且  $W'=0$  的过程:  $\Delta G \leq 0$   
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:  $\Delta U \leq W'$
3. 下列有关偏摩尔物理量和化学势的说法不正确的是:  
A. 偏摩尔物理量为恒温恒压下增加 1mol 某物质的量对容量性质的贡献值  
B. 某物质在  $T, p$  条件下达气液平衡时, 其气态化学势与液态化学势相等  
C. 理想液态混合物在  $T, p$  条件下混合过程无吸、放热现象及无体积变化  
D. 恒温恒压下, 物质自发进行的方向是向着化学势减小的方向进行
4. 对于理想液态混合物的混合过程, 混合前后下列关系正确的是\_\_\_\_。  
A.  $\Delta V=0, \Delta H=0, \Delta S>0, \Delta G<0$       B.  $\Delta V<0, \Delta H>0, \Delta S>0, \Delta G<0$   
C.  $\Delta V<0, \Delta H>0, \Delta S<0, \Delta G>0$       D.  $\Delta V=0, \Delta H=0, \Delta S<0, \Delta G>0$
5. 碳酸钙分解反应:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 不同温度时的标准平衡常数如下表:

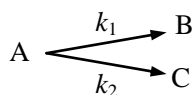
$T/\text{C}$	600	897	1000	1200
$K^\ominus$	$2.45 \times 10^{-3}$	1.013	3.92	29.1

下列表达正确的是\_\_\_\_。  
A. 该反应的分解温度是  $897^\circ\text{C}$   
B.  $1200^\circ\text{C}$  时分解压力为  $29.1 \times 10^{-2} \text{ kPa}$   
C.  $600^\circ\text{C}$  时该反应的平衡压力为  $2.45 \times 10^{-3} \text{ kPa}$   
D. 该反应为放热反应降低温度有利于反应进行
6. 反应器内放入  $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$  及一种固体催化剂, 反应达平衡时生成两种气态氮氧化物, 系统的独立组分数、相数及自由度分别为: \_\_\_\_。  
A. 3, 3, 2      B. 3, 2, 3      C. 2, 2, 2      D. 2, 3, 1

7. 下面关于光化学反应的说法正确的是：\_\_\_\_\_。

- A. 一个光子只能活化一个原子或分子
- B. 温度对光化学反应速率不产生影响
- C. 自发进行的光化学反应可以是  $(\Delta_r G_m)_{T, p} > 0$
- D. 光化学反应的平衡常数决定于吸收光子的能量

8. 刚性容器中发生如下反应：



若开始时系统中只有 A，则反应进行至  $t$  时刻时 B、C 的浓度之比  $c_B:c_C=$ \_\_\_\_\_。

- A.  $k_1 : k_2$
  - B.  $k_2 : k_1$
  - C. 1
  - D. 以上都不对
9. 在纯水中加入表面活性剂将导致其表面张力：\_\_\_\_\_。
- A. 减小
  - B. 增大
  - C. 不变
  - D. 不能确定。

10. 电解时，\_\_\_\_\_。

- A. 外加电压足够大时溶液中阳离子均在阴极反应
- B. 超电势越小的阴离子在阳极的反应速率越大
- C. 极化电极电势最小的阳离子在阴极优先反应
- D. 超电势越小的阴离子在阳极优先反应

11. 已知  $K_2SO_4$  电解质溶液对某负溶胶的聚沉值为  $a$ ，则  $MgCl_2$  对其的聚沉值为：

- A.  $\frac{a}{2}$
- B.  $\frac{a}{2^5}$
- C.  $\frac{a}{2^6}$
- D.  $\frac{a}{2^7}$

12. 电池反应： $Hg_2Cl_2 + 2Ag = 2AgCl + 2Hg$ ，298 K 时  $E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\ominus = 0.2676 V$ ， $E_{AgCl/Ag}^\ominus = 0.2224 V$ ，

则电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus =$ \_\_\_\_\_。

- A. -4.3618 kJ
  - B. -8.7236 kJ
  - C. -17.4472 kJ
  - D. -47.285 kJ
13. 某原电池在 298 K 时的电池电动势大于其在 300 K 时的电动势，则该原电池的电池反应的  $\Delta_r H_m$  \_\_\_\_\_。
- A.  $> 0$
  - B.  $= 0$
  - C.  $< 0$
  - D. 不能确定

14. 对于  $(N, U, V)$  确定的系统，下列说法正确的是：

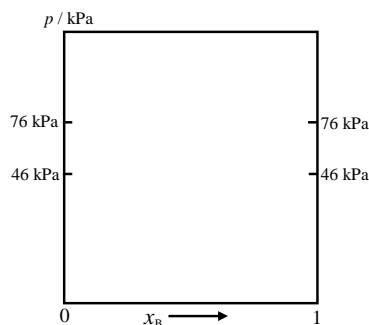
- A. 选择不同的能量基点对统计熵的结果产生影响
- B. 波尔兹曼分布是最概然分布并可代替平衡分布
- C. 定、离域子系统的热力学能具有不同的表达式
- D. 独立子系统中粒子的平动及振动能级均是简并的

## 二、简答题

1. 推导焦耳-汤姆逊系数  $\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left\{ T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right\}$ 。

2. 已知某实际气体的状态方程为  $pV_m = RT + \alpha p$ ，式中  $\alpha$  为常数。推出该气体在等温条件下，熵随着压力变化的变化率及温度  $T$  时该气体压力由  $p_1 \rightarrow p_2$  时系统的  $\Delta S$ 。

3. 温度  $T$  时, A、B 的饱和蒸汽压分别为  $p_A^*=56\text{kPa}$ ,  $p_B^*=76\text{kPa}$ 。在右图中分别画出 (1) 若 A、B 形成理想液态混合物, (2) 若 B 溶于 A 中形成理想稀溶液(亨利系数为  $k_{\text{H},B}=46\text{kPa}$ ), 系统中 A、B 的蒸汽压与液相组成的关系曲线示意图(画在答题纸上)。若 A、B 混合时 B 物质对拉乌尔定律产生负偏差, 分析 B 的活度系数。



4. 某理想气体化学反应  $aA(\alpha)+bB(\beta)\rightarrow cC(\gamma)+dD(\delta)$ , 压力  $p$  时, 其标准平衡常数随着温度的变化关系为:  $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$ , 根据该方程讨论温度对反应平衡移动的影响, 并导出温度一定时压力与  $K_y$  的关系:  $\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial p}\right)_T = ?$
5. 乙酸乙酯皂化反应(二级反应):  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{NaOH}\rightarrow\text{CH}_3\text{COONa}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的速率常数  $k$  可采用测定反应在不同时刻的电导率计算得到。已知反应物的初始浓度( $c_0$ )相同时, 电导率  $\kappa$  与时间  $t$  的关系为:  $\kappa_t = \frac{1}{c_0 k} \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty$  (式中  $\kappa_0$ 、 $\kappa_t$ 、 $\kappa_\infty$  分别为  $t=0$ 、 $t=t$  及  $t=\infty$  时系统的电导率)。 $\kappa_0$  是通过测量 NaOH 浓度为  $c_0$  的电导率得到, 测量时为什么要求配制好 NaOH 溶液后立刻进行测量? 若将 NaOH 溶液放置一段时间后进行测量, 分析对  $\kappa_0$  及  $k$  产生的误差。
6. 什么是胶体的  $\zeta$  电势? 外加电解质的是否会对  $\zeta$  电势产生影响? 说明理由。
7. 若将毛细管分别插入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液、纯水及含有洗衣粉的水溶液中, 会观察到什么现象并解释。
8. 已知 300 K 时双原子分子  $\text{A}_2$  的振动第一激发态能量为  $15 kT$ , 计算其振动特征温度  $\Theta_v$  及振动配分函数  $q_v$ 。

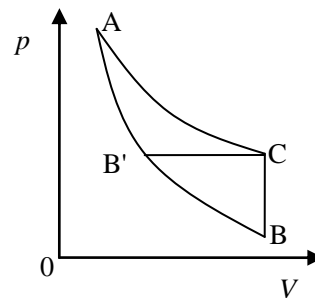
### 三、填空题:

- 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  $\Delta S=$ \_\_\_\_\_。
- 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为\_\_\_\_\_; 最大的自由度数为\_\_\_\_\_; 它们分别是\_\_\_\_\_变量。
- 298K 时乙醚的蒸汽压为 58.95kPa, 在 100g 乙醚中溶一挥发性有机物 10g, 乙醚的蒸汽压降低为 56.79 kPa, 则该有机物的分子量为\_\_\_\_\_  $\text{kg mol}^{-1}$ 。
- 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\_\_\_\_\_。
- 已知 298K 时, 电池  $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$  的  $E^\ominus=0.2225\text{V}$ , 在同温度下  $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$  的  $E^\ominus=0.0456\text{V}$ , 则: 电极  $\text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$  在 298K 时的标准还原电极电势为\_\_\_\_\_ V。
- 某一级反应每分钟反应物转化掉 6%, 则该反应的速率常数  $k=$ \_\_\_\_\_。

7. 分子的平均配分函数为  $q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$ ，则该分子的平均热力学能  $U_i^0 =$ \_\_\_\_\_。
8. 在临界状态下，由于气液界面\_\_\_\_\_，所以液体的表面张力\_\_\_\_\_。
9. 已知 293K 时乙醇的表面张力为  $22.0 \times 10^{-3} \text{N m}^{-1}$ ，汞的表面张力为  $471.0 \times 10^{-3} \text{N m}^{-1}$ ，汞与乙醇的界面张力为  $364.0 \times 10^{-3} \text{N m}^{-1}$ ，则乙醇 \_\_\_\_\_ 在汞表面上铺展。(填写“能或不能”)
10. 将  $0.012 \text{dm}^3$  浓度为  $0.02 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液和  $100 \text{dm}^3$  浓度为  $0.005 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液混合制备的溶胶，其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是：\_\_\_\_\_。

#### 四、综合题

1. 右图中 A→C 为等温可逆过程，A→B 为绝热可逆过程，B→C 为等容过程，B'→C 为等压过程，状态 A、B 的温度分别  $T_A=200\text{K}$ ， $T_B=100\text{K}$ 。今有 1mol 单原子理想气体分别经过程 I: A→B→C 及过程 II: A→B'→C 从 A 到 C。



- (1) 计算过程 I 的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ ;
- (2) 利用  $pVT$  的关系式验证  $\Delta S_{A \rightarrow C} = \Delta S_{B \rightarrow C}$ ;
- (3) 比较过程 I 与过程 II 的体积功，并在  $p \sim V$  图上用阴影表示两过程做功的差值。(在答题纸中绘出示意图)

2. 证明题:

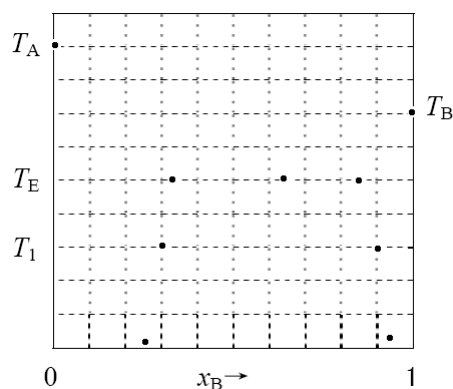
- (1) 理想气体:  $\left( \frac{\partial U}{\partial V_m} \right)_T = ?$
- (2) 范德华气体  $\left( p - \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$ :  $\left( \frac{\partial U}{\partial V_m} \right)_T = ?$
- (3) 根据理想气体与实际气体之间的微观模型的差异讨论如上结果。

3. 某温度条件下，将一定量  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  放入一抽空的反应器内反应达平衡。化学反应方程式如下:



- (1) 分析该平衡系统的相数、独立组分数、条件自由度;
- (2) 若系统的总压为  $p$ ，写出用  $p$  表示的该反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ ;
- (3) 已知该反应在  $T_1=70^\circ\text{C}$  时系统的总压  $p_1=15.90 \text{kPa}$ ， $T_2=100^\circ\text{C}$  时系统的总压  $p_2=97.47 \text{kPa}$ ，计算该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  (在该温度区间可视为常数);
- (4) 推导出  $\ln \frac{p}{[\text{kPa}]}$  与  $T$  的函数关系，并计算  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  的分解温度。

4. 压力  $p$  时 A、B 两组分可形成液相部分互溶系统，两相的平衡组成如右图所示。



(1) 根据右图给出的部分相点信息，绘出完整相图，标出各区域的稳定相态，并指出三相线。(在答题纸中绘出示意图)

(2) 已知  $T_1$  温度时 A、B 的饱和蒸汽压分别为 0.760 kPa、19.9 kPa。假设两相均为理想稀溶液，计算  $T_1$  时该溶液上方蒸汽分压  $p_A$ 、 $p_B$  及系统 A、B 的 Henry 系数  $k_A$  和  $k_B$ 。

5. 电池  $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{HBr}(\text{aq}, b) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$  的  $E^\ominus$  与温度的关系为：

$$E^\ominus / \text{V} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298) - 3.45 \times 10^{-6} (T / \text{K} - 298)^2$$

(1) 计算 298 K 时电池反应的标准摩尔反应熵  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(2) HBr 溶液的浓度为  $b = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，298K 时测得电池的电动势为 0.5451 V，计算 HBr 溶液的平均活度系数。

(3) 已知 298 K 时  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ ，设计电池计算 298 K 时 AgBr 在水中的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 。

(4) 298 K 时测得饱和 AgBr 水溶液及纯水的电导率分别为  $1.664 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $5.497 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，已知  $\Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 78.40 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算  $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+)$ 。

6. 乙醛分解： $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 。

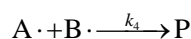
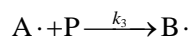
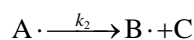
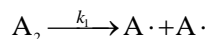
518K 时，若反应开始 ( $t=0$ ) 时系统中只有乙醛。

(1) 测得  $t=0$  时系统压力分别为 48396 Pa、22531 Pa 时反应的半衰期为 410 s、880 s，计算反应的级数及速率常数。

(2) 计算系统从  $t=0$  时压力为 50000 Pa 变为 60000 Pa 时，反应所需时间。

(3) 反应温度升高一度，其反应的速率常数增大 8.1%，计算该反应的活化能。

7. 根据下述反应机理：



用稳态近似法导出 C 的生成速率  $\frac{dc_C}{dt} = ?$  ( $k_1, k_2$  分别为  $\text{A}_2, \text{C}$  的速率常数,  $k_3, k_4$  为 P 的速率常数)。