

## 北京化工大学

## 2008 年攻读硕士学位研究生入学考试

## 物理化学试题

## 注意事项

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试卷上均不给分。
2. 答题时可不抄题, 但必须写清题号。
3. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红笔或铅笔均不给分。

## 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  $\Delta_r H_m^\theta < 0, \Delta_r S_m^\theta > 0$ , 在该温度下, 该反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  应是:  
 A.  $K^\ominus > 1$ , 且随着温度升高而增加;    ☒ B.  $K^\ominus > 1$ , 且随着温度升高而减小;  
 C.  $K^\ominus < 1$ , 且随着温度升高而增加; ☒ D.  $K^\ominus < 1$ , 且随着温度升高而减小。
6. 在一抽空的容器中放入过量的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ , 加热至某温度时发生下述反应并达到平衡:  

$$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 则上述平衡系统的组分数  $C$  和自由度数  $F$  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.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$ ;  $\times$   
 C.  $p_A^* < p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$ ;  $\times$  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  $\text{CuCl}_2$  ( $a=1$ ) 的水溶液, 若不考虑超电势, 在阳极上将会发生什么反应, 已知  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34\text{V}$ , 则  $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 。

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

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

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

11. 加直流电场于胶体溶液, 向某一电极做定向移动的是:

- A. 胶核; B. 紧密层; C. 胶团; ☒ D. 胶粒。

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

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

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;

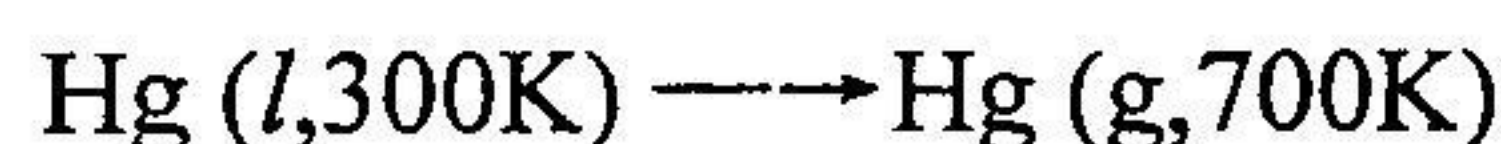


(3)证明该气体的焦—汤系数  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H < 0$ 。

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

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

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



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	$p / \text{kPa}$
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  $\text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

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

2. 已知 298.15K 水的饱和蒸汽压为  $p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3.173 \text{ kPa}$ , 求该反应能否有从左向右自动进行的趋势?

3. 298K 时若气相中的水蒸汽压  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  处于  $0.747 \text{ kPa} < p_{\text{H}_2\text{O}} < 1.040 \text{ kPa}$  时, 在上述 3 个可选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:

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

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

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

2. 绘出此二元液态混合物系统在 373.15K 的蒸汽压~组成图 ( $p \sim x$  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:  $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) \mid \text{HCl}(b) \mid \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ . 设电池中氢气服从状态方程:

$$pV_m = RT + \alpha p$$

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

1. 写出电极反应和电池反应式;

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

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

## 六. (20 分)

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

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

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

1. 试求此反应的反应级数;

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

3. 计算反应的表现活化能。

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

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

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

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