

中国人民解放军后勤工程学院

2012 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：物理化学 (804)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 40 分)

1. 不挥发性的溶质溶于溶剂中行成稀溶液后, 将会引起: ()。

(1) 熔点升高; (2) 沸点降低; (3) 蒸气压下降。

2. 当水、冰、水蒸气三相平衡共存时, 系统的自由度数为: ()。

(1) 1; (2) 0; (3) 2。

3. 某物质溶于互不相溶的两液相 α 和 β 中, 该物质在 α 相以 A 形式存在, 在 β 相以 A_2 形式存在, 则等温等压下两相平衡时: ()

(1) $\mu^\alpha(A) = \mu^\beta(A_2)$; (2) $\mu^\alpha(A) = 2\mu^\beta(A_2)$; (3) $2\mu^\alpha(A) = \mu^\beta(A_2)$; (4) $a_A^\alpha = a_{A_2}^\beta$ 。

4. 下列各式属于偏摩尔量的是: ()。

(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c (C \neq B)}$ (2) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_c (C \neq B)}$ (3) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

5. 1000 K 时, $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$ 其 $K_1^\ominus = 5.246 \times 10^{12}$; $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$

其 $K_2^\ominus = 1.719 \times 10^{-3}$ 则反应 $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的 K_3^\ominus 为: ()。

(1) 1.109×10^{-6} (2) 1.036×10^{-10} (3) 9.018×10^7 (4) 4.731×10^{20}

6. 反应 $FeO(s) + C(s) = CO(g) + Fe(s)$ 的 $\Delta_r L_m^\ominus$ 为正, $\Delta_r S_m^\ominus$ 为正 (假定 $\Delta_r L_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关), 下列说法中正确的是: ()。

(1) 低温下自发过程, 高温下非自发过程; (2) 高温下自发过程, 低温下非自发过程;
(3) 任何温度下均为非自发过程; (4) 任何温度下均为自发过程。

7. PCl_5 的分解反应 $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 在 473 K 达到平衡时 $PCl_5(g)$ 有 48.5% 分解, 在 573 K 达到平衡时, 有 97 % 分解, 则此反应是: ()。

(1) 吸热反应; (2) 放热反应; (3) 反应的标准摩尔焓变为零的反应;
(4) 在这两个温度下标准平衡常数相等的反应。

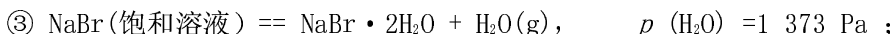
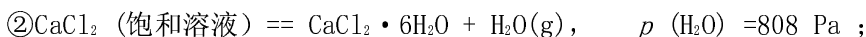
8. 已知反应 $CuO(s) = Cu(s) + 1/2 O_2(g)$ 的 $\Delta_r S_m^\ominus(T) > 0$, 则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 将随温度的升高而: ()

(1) 增大; (2) 减小; (3) 不变; (4) 无法确定。

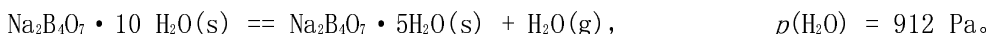
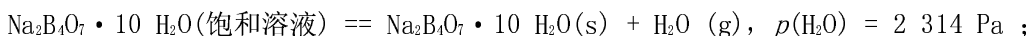
9. 已知 A 和 B 可构成固溶体, 在组分 A 中, 若加入组分 B 可使固溶体的熔点提高, 则组 B 在此固溶体中的含量必_____组分 B 在组分液相中的含量。

(1) 大于; (2) 小于; (3) 等于; (4) 不能确定。

10. 一些可以作干燥剂的物质在 20℃ 的饱和蒸气压如下:



已知与硼砂有关的两个平衡的平衡蒸气压:



为了使硼砂 [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$] 保持稳定, 最适合的干燥剂是: ()。

(1) ①和⑤; (2) ②和③; (3) ③和④; (4) ①和④; (5) ②和⑤。

11. 从同一始态出发, 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程: ()。

(1) 可以到达同一终态; (2) 不可能到达同一终态;

(3) 可以到达同一终态, 但给环境留下不同影响。

12. $pV = \text{常数}$ ($= C_{p,m}/C_{V,m}$) 适用的条件是: ()

(1) 绝热过程; (2) 理想气体绝热过程;

(3) 理想气体绝热可逆过程; (4) 绝热可逆过程。

13. 下列情况中适用于 $Q_V = U$ 的有: ()。

(1) 萘在氧弹中燃烧; (2) NaOH 溶液与 HCl 溶液中和;

(3) 在敞口烧杯中水的蒸发; (4) 密闭烧瓶中的 N₂ 受热升温;

(5) 在密闭玻璃管中 Cl₂ 气冷却时部分液化; (6) 水在大气压力下电解。

14. 若空气的组成用体积分数表示: (O₂) = 0.21, (N₂) = 0.79, 若大气压力为 98.66 kPa, 那么 O₂ 的分压力最接近的数值为: ()

(1) 49.33 kPa; (2) 77.94 kPa; (3) 20.72 kPa; (4) 32.89 kPa。

15. 一封闭系统, 当状态从 A 到 B 发生变化时, 经历两条任意的不同途径 (途径 1, 途径 2), 则下列四式中, () 是正确的。

(1) $Q_1 = Q_2$; (2) $W_1 = W_2$; (3) $Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$; (4) $U_1 = U_2$ 。

16. 对于任何循环过程, 系统经历了若干步骤。根据热力学第一定律, 正确的是: ()。

(1) $\sum_i W_i = 0$; (2) $\sum_i Q_i = 0$; (3) $\sum_i (Q_i - W_i) = 0$; (4) $\sum_i (Q_i + W_i) = 0$ 。

17. 1 mol 单原子理想气体, 由始态 $p_1 = 200 \text{ kPa}$, $T_1 = 273 \text{ K}$ 沿着 $\frac{p}{V} = \text{常数}$ 的途径可逆变化到终态压力为 400 kPa, 则 H 为: ()。

(1) 17.02 kJ; (2) -10.21 kJ; (3) -17.02 kJ; (4) 10.21 kJ。

18. 在 25℃ 等压下把某凝聚相的化学反应（无气相参加），在可逆电池中进行，做功 200 kJ 并放热 6 kJ，则过程的 ΔU , ΔH , ΔA , ΔG 的合适值为（ ）。(选填表中的 (1), (2), (3), (4))

	$\Delta U / \text{kJ}$	$\Delta H / \text{kJ}$	$\Delta A / \text{kJ}$	$\Delta G / \text{kJ}$
(1)	-206	-206	-200	-200
(2)	-194	-194	-200	-200
(3)	-194	-206	-200	-200
(4)	-206	-194	-200	-200

19. 等压反应热 $Q_p = \Delta H$ 是指 $W' = 0$ ，且满足（ ）时，系统与环境交换的热。

(1) $p_2 = p_1 = \text{定值}$; (2) $p(\text{外}) = \text{定值}$; (3) $p = p(\text{外})$; (4) $p_2 = p_1 = p(\text{外}) = \text{定值}$ 。

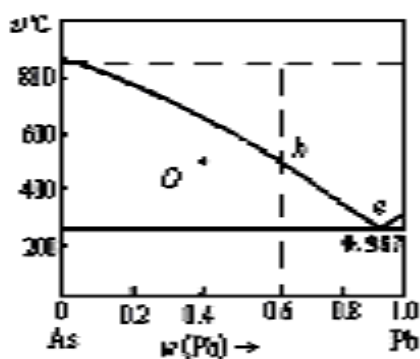
20. $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的混合气体，在某一时刻，发生了如下变化： O_2 减少 0.2 mol, H_2 减少 0.4 mol, 生成的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是 0.4 mol。若反应式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 则反应进度为：（ ）。

(1) 0.2 mol; (2) 0.4 mol; (3) -0.4 mol; (4) -0.2 mol。

二、问答（4 小题，每小题 5 分，共 20 分）

1. 下图为等压下的 As-Pb 相图，试从相图：

- (1) 推测 $w(\text{Pb})$ 为 0, 0.30, 0.60, 0.98 和 1.00 的熔融物冷却时步冷曲线的形状;
- (2) 写出含 $w(\text{Pb}) = 0.60$ 的熔融物在冷却过程中相的变化;
- (3) 从图上找出由 100 g 固态砷与 200 g $w(\text{Pb}) = 0.60$ 的溶液平衡的系统的表示点，并说明系统的组成。



2. 指出下述系统的组分数(独立)和自由度数:

$\text{NiO}(\text{s})$ 与 $\text{Ni}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, H_2 , CO_2 及 CO 呈平衡。

3. 设 $\text{A}(\text{g})$ 和 $\text{B}(\text{g})$ 两种组分组成的混合理想气体，温度为 T ，总压力为 p ， $\text{A}(\text{g})$ 的摩尔分数为 y_A ，试写出 $\text{A}(\text{g})$ 的化学势表达式，并指出化学势的标准态。

4. 一定量 100℃, 100 kPa 的水，在等温等压条件下变成水蒸气。若水蒸气可视为理想气体，则因理想气体的热力学能只是温度的函数，故上述状态变化的 $U = 0$ ；又因是等温等压过

程, 故 $Q = \int C_p dT = 0$ 。此种说法是否正确? 为什么?

三. 计算题 (共 7 小题, 每小题 10 分, 共 70 分)

- 20°C 下 HCl 溶于苯中达到气液平衡。液相中每 100 g 苯含有 1.87 g HCl, 气相中苯的摩尔分数为 0.095。已知苯与 HCl 的摩尔质量分别为 $78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。20 °C 苯饱和蒸气压为 10.01 kPa。试计算 20°C 时 HCl 在苯中溶解的亨利系数。
- 把 0.785 g 硝基苯溶于 25 g 萘中, 形成的溶液其凝固点下降 1.77 K。纯萘的凝固点是 353.0 K。试求萘的摩尔凝固点降低系数 k_f 及摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 。
(已知硝基苯的 $M = 123.11$, 萘的 $M = 128.17$ 。)
- 将 1 mol 某理想气体, 从 $p_1 = 500 \text{ kPa}$, $T_1 = 400 \text{ K}$, $V_1 = 6.6512 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的始态, 先绝热可逆膨胀到 $p_2 = 300 \text{ kPa}$, 然后再绝热, 反抗恒定的外压 $p(\text{环})$ 压缩到 $V_3 = V_1$, $p_3 = p(\text{环})$ 的终态。求题给过程的 ΔS 及 $p(\text{环})$ 各为若干? 已知该气体的 $C_{V,m} = 1.5 R$ 。
- 试利用维里方程计算 CF_4 在 50°C, 2.027 MPa 的摩尔体积。(只考虑第二维里系数 B' , $B' = -2.62 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ 。)
- 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$), 所形成溶液的沸点为 82.40 °C, 已知纯苯的沸点为 80.10 °C, 求: (1) 苯的沸点升高系数; (2) 苯的摩尔蒸发焓。(已知苯及联苯的相对分子质量分别为 78.11 及 154.20。)
- 纯苯的凝固点是 5.50 °C, 把 0.233 g 苯乙酸(B)溶于 4.40 g 苯(A)中, 形成溶液的凝固点是 4.47 °C, 苯的摩尔熔化焓是 $9.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算苯乙酸的摩尔质量 M , 并讨论其结果。(已知苯的 $M = 78.11$, 苯乙酸的摩尔质量的理论值为 $136.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

7. 固态二氧化硫的蒸气压与温度的关系式为: $\lg(p / \text{Pa}) = -\frac{1871.2}{T / \text{K}} + 12.7152$

液态二氧化硫的蒸气压与温度的关系式为: $\lg(p / \text{Pa}) = -\frac{1425.7}{T / \text{K}} + 10.4422$

试求 (1) 固态、液态与气态二氧化硫共存时的温度与压力;

(2) 在该温度下固态二氧化硫的摩尔熔化焓。

四、证明题 (共 2 小题, 每小题 10 分, 共 20 分)

- 试证明理想液态混合物中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数 G_B 和偏摩尔熵 S_B 与纯组分 B 的摩尔吉布斯函数 $G_{B,m}^*$ 和摩尔熵 $S_{B,m}^*$ 之间符合 $G_B < G_{B,m}^*$ 和 $S_B < S_{B,m}^*$ 。
- 试证明对于一定量一定组成的均相系统, 有: $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} = V_B$ 。