

北京化工大学研究生考试命题纸

北京化工大学

2001 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, 用红色笔或铅笔均不给分。
4. $P^\ominus = 101.325 \text{ kPa} \approx 100 \text{ kPa}$ 。
5. 作图用铅笔。

一、选择题: (10 分)

1. 气体能被液化的条件是:

A. $T = T_c, p < p_c$;

B. $T > T_c, p \geq p_c$;

C. $T < T_c, p < p^*$;

D. $Tr \leq 1, p \geq p^*$ 。

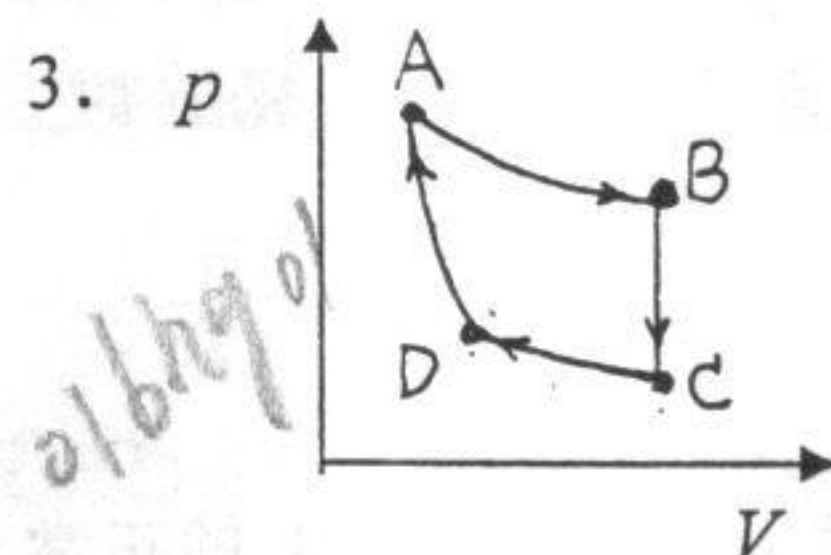
2. 在 α 、 β 两相中均含有 A、B 两种物质, 当达到相平衡时下列化学势关系中正确的是:

A. $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$;

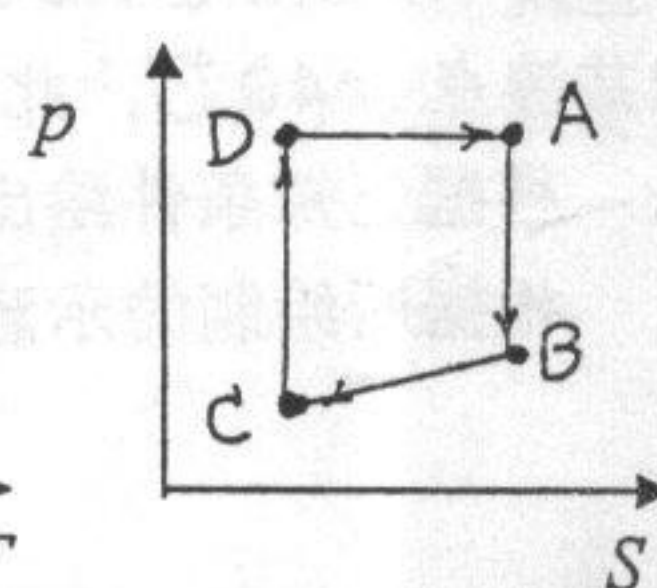
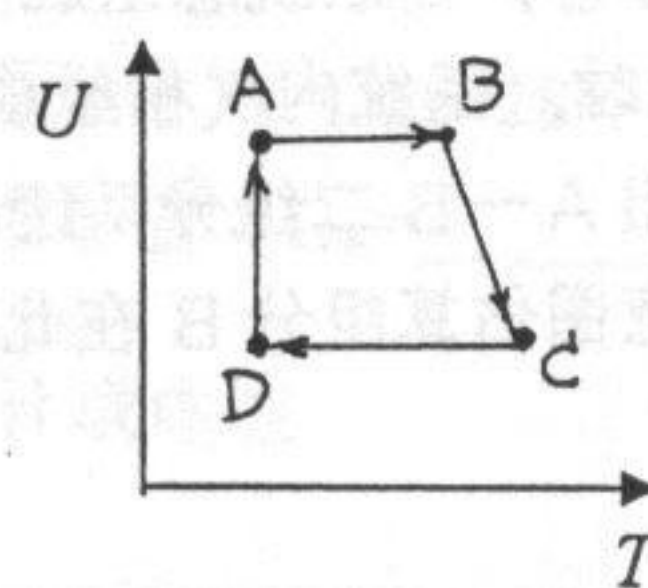
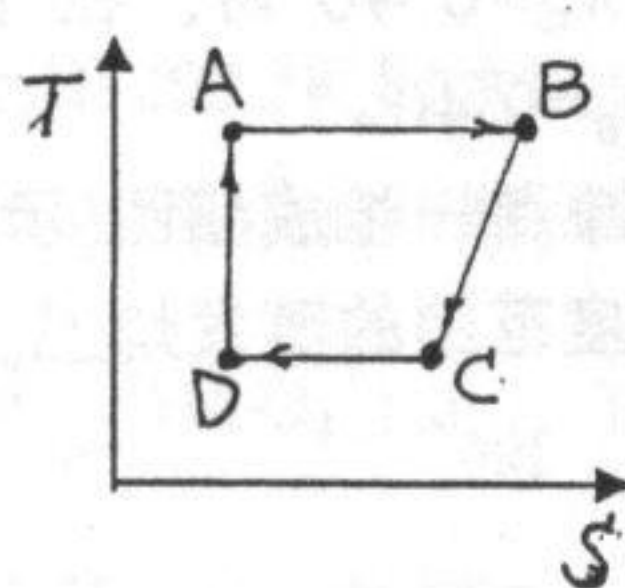
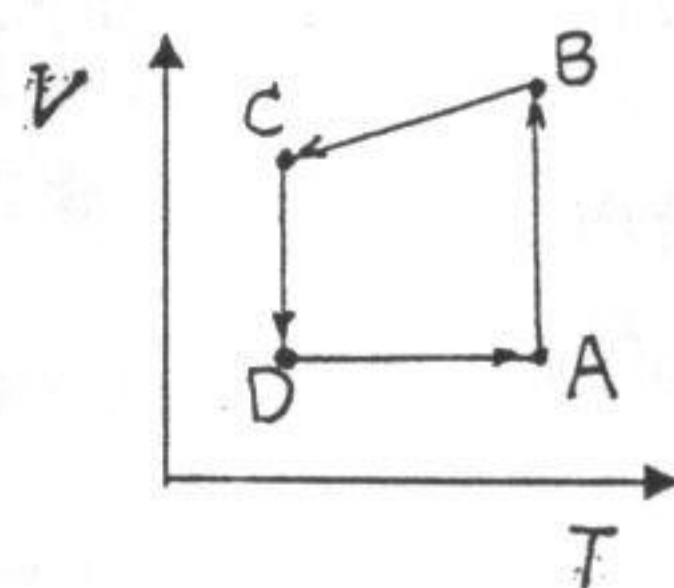
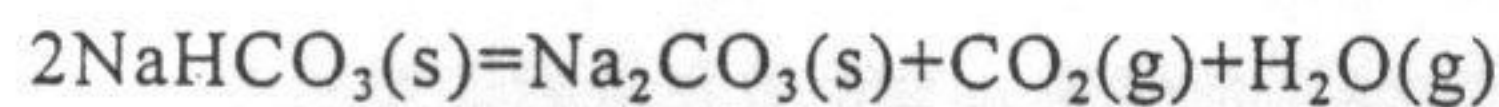
B. $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$;

C. $\mu_A^\beta = \mu_B^\beta$;

D. 以上都不对。



右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。

4. 将固体 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。

北京化工大学研究生考试命题纸

5. 某化学反应, 当温度每升高 $1K$ 时, 该反应的速率常数 k_a 增加 1% , 则该反应的活化能 E_a 约为:
- A. RT^2 ; B. $100RT^2$;
C. $10RT^2$; D. $0.01RT^2$ 。
6. $298K$ 时, $0.002mol/kg$ 的 $CuCl_2$ 溶液的平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_1$ 与同浓度的 $CuSO_4$ 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 γ_{\pm} ;
C. 求弱电解质的电离度 α ; D. 测定电解质溶液的浓度。
8. 对于 AgI 的水溶胶, 当以 KI 为稳定剂时胶团结构式为: $[(AgI)_m nI^{-(n-x)}K^+]^{x-} \cdot xK^+$, 其中称为胶粒的是:
- A. $(AgI)_m$; B. $(AgI)_m nI^-$;
C. $[(AgI)_m nI^{-(n-x)}K^+]^{x-}$; D. $[(AgI)_m nI^{-(n-x)}K^+]^{x-} \cdot xK^+$ 。
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化合物是:
- A. He ; B. Ar ;
C. N_2 ; D. CO 。

二、填空题: (15 分)

1. 有 $1mol H_2O(l)$, 在 $373K$ 、 $100kPa$ 下, 向真空蒸发为同温、同压下的水蒸汽, 则此过程: ΔH _____ 零; $\Delta S(\text{系统})$ _____ 零; $\Delta S(\text{环境})$ _____ 零; ΔG _____ 零。
(填: 大于、小于或等于)
2. $1mol$ 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。
3. $298K$, $100kPa$ 混合苯和甲苯形成理想液态混合物, 此混合过程 ΔV_{mix} _____ 零; ΔH_{mix} _____ 零; ΔS_{mix} _____ 零; ΔG_{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: 4×10^{-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)、 $Cu^{2+}(b_1=1mol \cdot kg^{-1}) | Cu(s)$;
(2)、 $Cu^{2+}(b_2=1 \times 10^{-2}mol \cdot kg^{-1}) | Cu(s)$;
电池为: _____。
- (1)、 $Cl^-(b_1=1mol \cdot kg^{-1}), AgCl(s) | Ag(s)$;
(2)、 $Cl^-(b_2=1 \times 10^{-2}mol \cdot kg^{-1}), AgCl(s) | Ag(s)$;
电池为: _____。

北京化工大学研究生考试命题纸

6. 已知 473K 时 $O_2(g)$ 在某催化剂表面上的吸附行为遵从 Langmuir 方程:

$$\Gamma = \frac{55.52p/[MPa]}{1+12.23p/[MPa]} (cm^3 \cdot kg^{-1})$$

则该温度下 $O_2(g)$ 在该催化剂表面上的饱和吸附量为: $\Gamma_{\infty} = \underline{\hspace{2cm}} cm^3 \cdot kg^{-1}$ 。

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^\oplus 下, 低温时某纯物质完美晶体的摩尔热容是温度的函数:

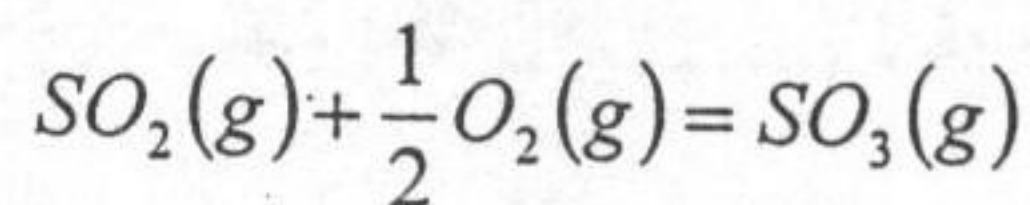
$$C_{p,m}^\oplus(T) = aT^3$$

式中 a 为常数; 在温度 $0K-T$ 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 $S_m^\oplus(T) = \frac{C_{p,m}^\oplus(T)}{3}$ 。

四、(15 分)

已知反应:



在不同温度下的标准平衡常数 K^\oplus 为:

T/K	810	900	1000
K^\oplus	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 $\Delta_r H_m^\oplus = A + BT$ 。

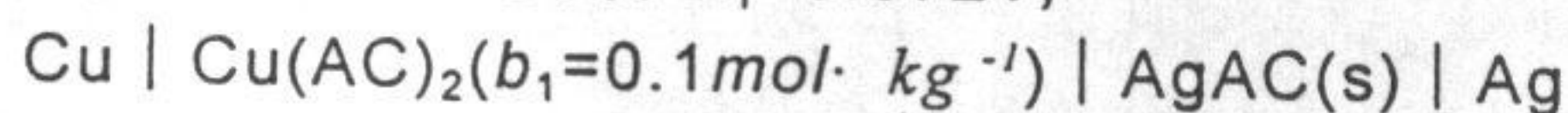
试求: 1、常数 A 、 B 值;

2、810K 时该化学反应的 $\Delta_r S_m^\oplus$ 。

北京化工大学研究生考试命题纸

五、(18 分)

298K 时, 下列电池的电动势 $E_1=0.372V$,



kg^{-1} 。

已知: 1、298K 时 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.800V$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337V$ 。

2、上述电池在 308K 时电动势 $E_2=0.374V$, 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 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r U_m$;
- ③. 计算 298K 时 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
$C_A/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.085	0.073	0.065	0.058	0.052

导出温度

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 $E_a=52.7\text{kJ/mol}$, 求当反应物的初始浓度 $C_{A,0}=0.1\text{mol/dm}^3$ 时, 反应物转化 50% 需时 3.86min, 应控制反应温度为多少?

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