

北京化工大学  
2002 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、黑水笔或圆珠笔，用红笔或铅笔均不给分。
  - 4、 $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^\theta$ 。
  - 5、作图用铅笔，且作图题答在指定题号的答题纸上。
  - 6、选做题得分不记入总分，但作为参考分。
- 

**一、填空题：(18 分)**

1、20℃时水的饱和蒸汽压为2338Pa，现有20℃、2338Pa的H<sub>2</sub>O(l)，分别经两种途径变成20℃、2338Pa的H<sub>2</sub>O(g)，(1)在恒温恒压下进行，则 $\Delta G >$ 零；(2)在恒温20℃、反抗 $p_{外}=0$ 条件下进行，则 $\Delta G =$ 零。(填<、>或=)

2、20℃时，HCl气体溶于苯中形成理想稀溶液，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℃时纯苯的饱和蒸汽压为10.010 kPa。则气液平衡时气相总压 $p = 96.57$  kPa。

3、已知某温度T时，下列两反应的标准平衡常数为：

$$\begin{array}{ll} 2A = 2B + C & K_1^\theta = 5.6 \times 10^{-10} \\ 2D = 2E + C & K_2^\theta = 2.6 \times 10^{-9} \end{array}$$

则反应 $D + B = A + E$ 的标准平衡常数 $K_3^\theta = 2.15$ 。

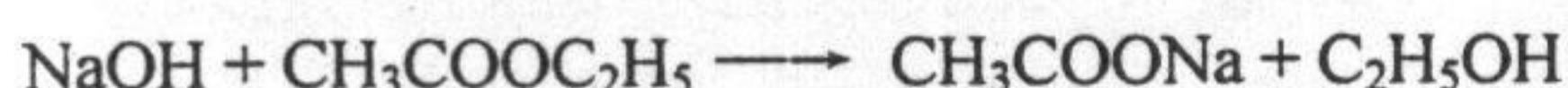
4、为了理解纳米材料的表面效应，现将293.2K， $1\text{p}^\theta$ 下半径为 $r_1 = 1.0 \times 10^{-3}\text{m}$ 的小水滴分散成半径 $r_2 = 1.0 \times 10^{-9}\text{m}$ 的小水滴。已知293.2K时水的表面张力 $\sigma = 0.0728\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，则分散前后水滴表面积增加值 $\Delta A = 2\pi r^2$  m<sup>2</sup>，表面吉布斯函数增加值 $\Delta G_A =$  J。

5、将反应  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{a}_{\text{Ag}^+}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_{\text{SO}_4^{2-}})$ 设计成电池：

\_\_\_\_\_。若已知 $E^\theta\{\text{SO}_4^{2-}/\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}\} = 0.627\text{V}$ ,  $E^\theta\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ ，则在标准状态下该电池自发电池。(填是或不是)

6、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 $\varepsilon_1$ ，其简并度为2，忽略更高的能级，则A分子的配分函数 $q =$ \_\_\_\_\_，设 $\varepsilon_1 = kT$ ，则相邻两能级上的最概然分子数之比 $n_1/n_0 =$ \_\_\_\_\_。

7、乙酸乙酯皂化反应如下式：



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)

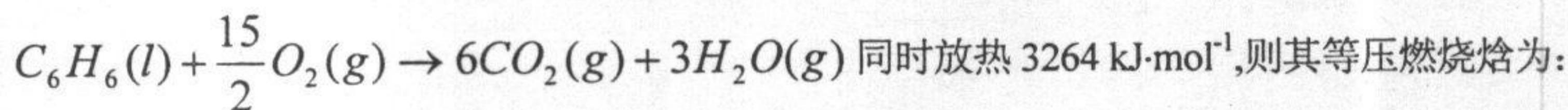
A sample of perfect gas that initially occupies  $15.0\text{dm}^3$  at  $250\text{K}$  and  $101.325\text{kPa}$  is compressed isothermally. To \_\_\_\_\_ kPa pressure must the gas be compressed to reduce its entropy by  $5.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

二、选择题：(6分)

1、热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp$  可适用于下述何种过程：

- A.  $298\text{K}$ ,  $p^\theta$  的  $\text{H}_2\text{O(l)}$  蒸发过程;
- B. 理想气体向真空膨胀过程;
- C. 电解水制取  $\text{H}_2$ ;
- D.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  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  $\text{CO}_2(\text{g})$ ，方程如下：



- |   |   |
|---|---|
| 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  $E^\theta\{\text{H}^+/\text{H}_2\} = 1\text{V}$ ，则其他电极的氢标可逆还原电极电势  $E^\theta\{\text{离子}/\text{电极}\}$  值与电池标准电动势  $E^\theta_{\text{cell}}$  值将有何变化：

- A.  $E^\theta\{\text{离子}/\text{电极}\}$  与  $E^\theta_{\text{cell}}$  各增加  $1\text{V}$ ;
- B.  $E^\theta\{\text{离子}/\text{电极}\}$  增加  $1\text{V}$ ， $E^\theta_{\text{cell}}$  不变;
- C.  $E^\theta\{\text{离子}/\text{电极}\}$  与  $E^\theta_{\text{cell}}$  各减小  $1\text{V}$ ;
- D.  $E^\theta\{\text{离子}/\text{电极}\}$  减小  $1\text{V}$ ， $E^\theta_{\text{cell}}$  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. $\mu = \mu_+ \cdot \mu_-$ |

5. 有两个一级反应构成平行反应，机理为  $A \xrightarrow{k_1} B$   $A \xrightarrow{k_2} C$  下列说法中错误的是：

A.  $k_{\text{总}} = k_1 + k_2$

B.  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_C}$

C.  $E_{\text{总}} = E_1 + E_2$

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) (该题请答在指定题号的答题纸上)

1mol 单原子理想气体从始态  $298\text{K}, 200\text{kPa}$  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  $p = A \cdot V_m + B$  的途径可逆变化，其中 A、B 是常数，且已知  $A = 10^4 \text{Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

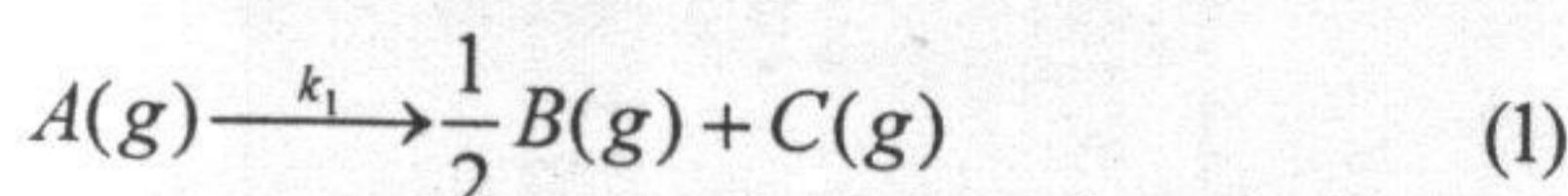
1、请在指定题号的答题纸的图中画出两条可逆途径的 p-V 图；(示意图)

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  $p = A \cdot V_m + B$  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  $p^\theta$  的 A(g)。在该温度下 A(g)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：A(g)分解反应 (1) 为一级反应， $k_1 = 0.1\text{min}^{-1}$ ，反应 (2) 的平衡常数  $K = 10$ 。

计算：10 min 后在该容器中 A、B、C、D 各物质的分压。

**五、(18分)**

已知反应  $H_2(p^\theta) + Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(s) + H_2O(l)$ , 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, 测得其电池电动势的温度系数  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

- 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  $\Delta_rH_m$  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  $E^\theta\{OH/AgO,Ag\}$ 。

**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

$$\text{明该气体的 Joule-Thomson 系数: } \mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\alpha T^2}{C_{p,m}}$$

**七、(14分) (该题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°C, 纯 B 的熔点为 110°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  $x_B=0.70$ )。在温度为 40°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)

**表一:**

系统组成 ( $x_B$ )	0.15	0.30	0.45	0.65	0.70	0.80
t/°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		