

## 北京化工大学研究生考试命题纸

北京化工大学  
2003 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、  $101.325\text{kPa} \approx 100\text{kPa} = p^{\circ}$ 。
- 5、 作图用铅笔, 且作图题答在指定页码的答题纸上。

一. 选择题(15 分)

1. 理想气体恒温向真空膨胀过程, 下列正确的是:

- A.  $\Delta U < 0$ ;      B.  $Q > 0$ ;      C.  $\Delta H = 0$ ;      D.  $W < 0$ 。

2. 有理想气体反应:  $aA + bB = lL + mM$ 。已知  $\sum_B \nu_B > 0$ , 则对于该反应在恒温恒容条件下

加入惰性气体, 平衡时将:

- A. 向左移动;      B. 不移动;      C. 向右移动;      D. 无法确定。

3. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是:

- A. 振动运动配分函数  $q_v$ ;      B. 平动运动配分函数  $q_t$ ;  
C. 转动运动配分函数  $q_r$ ;      D. 核, 电子运动配分函数  $q_n, q_e$ 。

4. 对基元反应  $2A \xrightarrow{k_A} C$ , 下列反应速率方程式中正确的是:

- A.  $\frac{dC_C}{dt} = k_A C_A^2$ ;      B.  $\frac{dC_C}{dt} = 2k_A C_A^2$   
C.  $\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{2} k_A C_A^2$ ;      D.  $-\frac{dC_A}{dt} = 2k_A C_A^2$

5. 光化反应的初级过程:  $A + h\nu \rightarrow A^*$ , 其反应速率应当:

- A. 与反应物 A 的浓度和  $h\nu$  均无关;      B. 与反应物 A 的浓度和  $h\nu$  均有关;  
C. 与反应物 A 的浓度有关与  $h\nu$  无关;      D. 与反应物 A 的浓度无关与  $h\nu$  有关。

6. 物理吸附的吸附作用力和吸附层分别是:

- A. 范德华力、单、多分子层吸附;      B. 范德华力、单分子层吸附;  
C. 化学键力、单、多分子层吸附;      D. 化学键力、单分子层吸附。

7. 在含有  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的硝酸盐溶液中, 若各金属离子的活度相同, 已知它们的标准电极电势如下:  $E^0\{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}\} = -0.7628\text{V}$ ;  $E^0\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\} = -0.4026\text{V}$ ;  $E^0\{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}\} = -0.2300\text{V}$ 。电解时, 在惰性电极上, 金属的析出顺序为 (各金属的析出时的超电势忽略不计)。

- A.  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Ni}$ ;      B.  $\text{Ni} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Zn}$ ;      C.  $\text{Cd} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ni}$ ;      D.  $\text{Ni} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cd}$ 。



# 北京化工大学研究生考试命题纸

## 二. 填空题 (39 分)

1. 恒温 298K 条件下, 1 mol 某气体由  $0.03\text{m}^3$  被压缩至  $0.01\text{m}^3$ , 若该气体作为理想气体, 则该过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 零;  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 零。若该气体符合状态方程:  $pV_m = RT + \alpha p$ , 其中  $\alpha$  为大于零的常数, 则该过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 零;  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 零。

(填: 大于、小于或等于)

2. 1 mol 理想气体 ( $C_{V,m} = 2.5R$ ), 由 350K, 400 kPa, 经绝热可逆膨胀至 298K, 该过程的  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 零;  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 零。(填: 大于、小于或等于)

3. 当固体  $\text{SiO}_2$  微粒与水接触时, 可生成弱酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , 它的电离产物  $\text{SiO}_3^{2-}$  不全扩散到溶液中去, 而是有一部分仍然吸附在  $\text{SiO}_2$  微粒的表面上, 形成带电胶核, 该胶核带电荷, \_\_\_\_\_ 为反离子, 其胶团结构式为 \_\_\_\_\_。

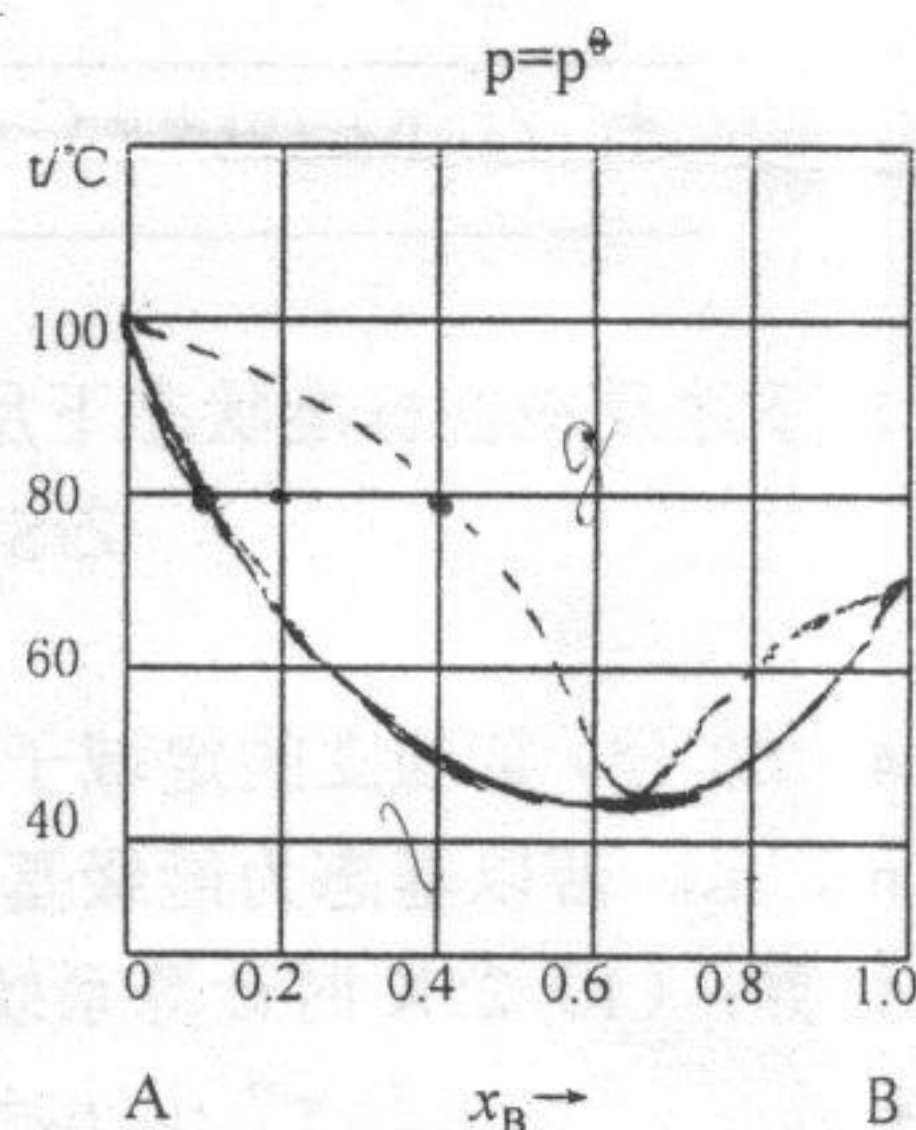
4. 双原子分子在平动、转动、振动的第一激发态上的简并度(统计权重)  $g_t$  \_\_\_\_\_;  $g_r$  \_\_\_\_\_;  $g_v$  \_\_\_\_\_。

5. 已知 298K 和 100 kPa 下,  $E^\ominus\{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})\} = 0\text{V}$ ;  $E^\ominus\{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}\} = 0.34\text{V}$ ;  $E^\ominus\{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}\} = -0.23\text{V}$ 。利用上述电极设计以氢电极为阳极的电池为: (写出电池表示) \_\_\_\_\_; 电池反应: \_\_\_\_\_; 计算  $E^\ominus(\text{电池}) =$  \_\_\_\_\_ V。

6. 右图为 A、B 两组分系统在 100 kPa 下的沸点-组成图。在答题纸的指定位置中完成填空。

(1) 在图中表出各区域的相态;

(2) 今有 4 mol A (液) 与 1 mol B (液) 的混合物在 100 kPa 下  $80^\circ\text{C}$  达平衡时,  $y_B =$  \_\_\_\_\_;  $x_B =$  \_\_\_\_\_;  $n_l =$  \_\_\_\_\_ mol;  $n_g =$  \_\_\_\_\_ mol。



7. 实验题: 恒温槽主要由 \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_等部件组成。继电器有常开、常闭接法, 若采用常闭接法, 实验时当除继电器没工作, 而其它器件全部接通电源, 此时恒温槽内的恒温浴介质的温度会 \_\_\_\_\_ (上升、不变)。

## 三. 计算题

1. (20 分) 将装有 0.2 mol 液体苯的小玻璃瓶放入  $10\text{dm}^3$  的恒容密闭的真空容器中, 该密闭容器置于  $80.1^\circ\text{C}$  的恒温水浴中。已知苯在 100 kPa 下的沸点为  $80.1^\circ\text{C}$ , 且苯的蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 30.878\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将盛有液体苯的小玻璃瓶破碎, 直至苯蒸发至平衡。

计算: (1) 恒容密闭容器中, 苯蒸汽的压力;  
(2) 该蒸发过程的  $Q$ ,  $W_{\text{体}}$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。



# 北京化工大学研究生考试命题纸

设：苯蒸汽可视为理想气体，与气相体积相比液相体积可忽略不计。

2. (12 分) 有理想气体，其过程方程式为  $pV^n = C$  ( $C$  为某常数)。若系统从始态 (A 点)

出发，分别经过  $n = 0, 1$  和  $\gamma$  ( $\gamma$  为热容比  $C_{p,m}/C_{v,m}$ ) 的三种可逆膨胀过程。

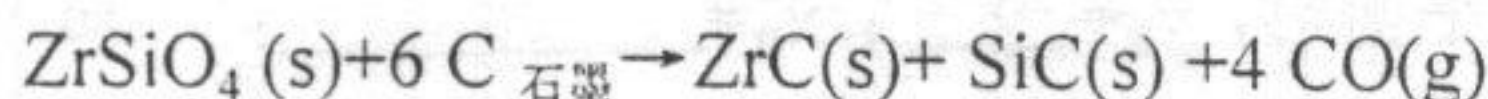
(1) 此三种过程分别是什么过程？

(2) 请从  $p$ - $V$  图上 A 点， $S$ - $T$  图上 B 点出发，在答题纸的指定图中分别表示上述过程的示意图。(设：该气体 ( $C_{p,m}/T$ ) 为常数)

3. (12 分) 已知：下列反应的标准摩尔 Gibbs 函数与温度的关系为：

反应	$(\Delta_r G_m^\ominus)_i / J \cdot mol^{-1}$
1. $C_{\text{石墨}} + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$-26700 - 20.95T/K$
2. $Si(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow SiO(s)$	$-17300 - 15.71T/K$
3. $Si(s) + C_{\text{石墨}} \rightarrow SiC(s)$	$-12700 + 1.66T/K$
4. $ZrSiO_4(s) + 4 C_{\text{石墨}} \rightarrow ZrC(s) + SiO(s) + 3 CO(g)$	$100570 - 47.62T/K$

求下述反应在标准状态下反应能发生的最低温度。



4. (8 分) 某独立的定域子系统，粒子分布在三个非简并的能级上，粒子的分布数为： $n_0, n_1, n_2$ 。若以基态为能级基点，其每个能级能量间隔为  $25K$  时的  $kT$  值。

计算：(1)  $25K$  时计算系统中粒子在各能级上的粒子数与基态上粒子数之比：

$$n_1/n_0 = ? \quad n_2/n_0 = ?$$

(2) 上述温度下，系统中分子的配分函数  $q^0$  值(基态能量规定为零)。

5. (18 分) 有电池： $Pt, Cl_2(g, p^\ominus) | HCl(0.1 mol \cdot kg^{-1}) | AgCl(s), Ag$ ，已知  $298K$  时物质的热力学性质如下：

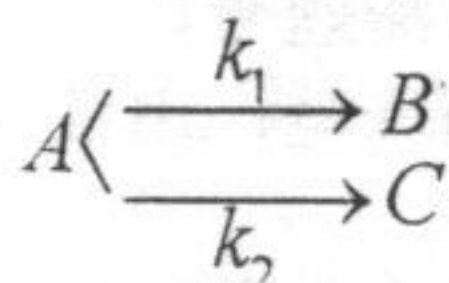
	$AgCl(s)$	$Cl_2(g)$	$Ag(s)$
$\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	$-127.035$	$0$	$0$
$S_m^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$96.106$	$222.949$	$42.702$



# 北京化工大学研究生考试命题纸

- (1) 写出电池的电极与电池的反应式;
- (2) 计算 298K 时, 该电池的电动势及电动势的温度系数;
- (3) 298K 时电池可逆操作时, 分解 1 mol  $\text{AgCl(s)}$  时与环境所交换的热;
- (4) 计算 298K 时  $\text{AgCl(s)}$  的分解压力。

6. (12 分) 某平行反应, 其机理如下:



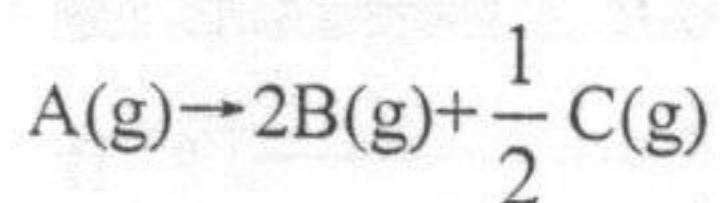
已知: 各基元步骤的反应速率常数  $k$  与温度的关系分别为:

$$\ln\left(k_1/\text{min}^{-1}\right) = -\frac{3000}{T/K} + 5.2$$

$$\ln\left(k_2/\text{min}^{-1}\right) = -\frac{2700}{T/K} + 5.2$$

- (1) 写出总反应的速率方程式;
- (2) 写出反应活化能  $E_{\text{总}}$  与各基元反应活化能的关系式;
- (3) 计算: 500K 时, 总反应的活化能。

7. (14 分) 气体 A 的分解反应为:



其反应速率常数为  $k=4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

- (1) 求反应的半衰期;
- (2) 求 10 分钟时反应的转化率;
- (3) 若 A 的初始压力为 50kPa, 问 10 分钟时系统的总压力为多少?