

# 北京化工大学

## 2004 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, 写在试卷上均不计成绩。
2. 回答选择题、作图题及表格题请写在答题纸的规定位置上, 写在试卷上均不计成绩。
3. 答题时可不抄题, 但必须写清楚题号。
4. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红色或铅笔均不计成绩。
5.  $p^\theta = 100\text{kPa} \approx 101.325\text{kPa}$ 。

#### 一、选择题 (50 分)

1.  $1\text{mol}$  理想气体经恒温膨胀、恒容加热和恒压冷却三步完成一个循环回到始态, 此过程气体吸热  $20.0\text{kJ}$ 。则该过程的  $W$  :

A.  $= 20.0\text{kJ}$  ;      B.  $< 20.0\text{kJ}$  ;      C.  $> 20.0\text{kJ}$  ;      D. 等于其它值。

2. 若要通过节流膨胀达到制冷的目的, 则焦耳-汤姆生系数为:

A.  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$       B.  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H > 0$

C.  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H < 0$       D. 与  $\mu_{J-T}$  取值无关

3. 若某化学反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 则该反应的  $\Delta_r H_m$  与温度的关系为:

A. 随温度增加而增加;      B. 随温度增加而减少;  
C. 与温度变化无关;      D. 与温度变化无规律。

4.  $1\text{mol}$  理想气体经过一个恒温不可逆压缩过程, 则该过程:

A.  $\Delta G > \Delta A$       B.  $\Delta G = \Delta A$       C.  $\Delta G < \Delta A$       D. 无法比较

5. 在  $298\text{K}$  时已知气相反应  $2A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g)$  的  $\Delta_r G_m^\theta$  为  $-514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则发生  $1\text{mol}$  反应的  $\Delta A^\theta$ :

A.  $\Delta A^\theta = -514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $\Delta A^\theta = 0$   
C.  $\Delta A^\theta > -514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $\Delta A^\theta < -514.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



6. 对于纯物质、单相、只做体积功的封闭系统,  $(\frac{\partial G}{\partial p})_T$  的值:
- A. 大于零      B. 小于零      C. 等于零      D. 无法确定
7. 水的饱和蒸气压与温度的关系为:  $\ln(p/\text{kPa}) = A - 4883.8/(T/\text{K})$ 。水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  为:
- A.  $40.603 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;      B.  $4.883 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
C.  $0.587 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;      D. 其它值
8. 由 2 mol A 和 2 mol B 形成理想液态混合物, 已知某温度下  $P_A^* = 90 \text{ kPa}$ ,  $P_B^* = 30 \text{ kPa}$ 。则平衡气相摩尔分数之比  $y_A:y_B$  为
- A. 3:1      B. 4:1  
C. 6:1      D. 8:1
9. 由水(1)和甲醇(2)组成的二元溶液, 下列各式不是甲醇在此溶液中的化学势的是:
- A.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S,p,n_1}$       B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$   
C.  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n_1}$       D.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$
10. 298K 下, 将两种液体恒温恒压混合, 形成理想液态混合物, 则混合前后下列热力学性质的变化情况为:
- A.  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$       B.  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta G < 0$       C.  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G > 0$       D. 以上均不对
11. 恒温恒压下只作体积功的多组元 (B, C, ..., K), 多相 ( $\alpha, \beta, \dots, \Phi$ ) 系统, 自发过程或达到平衡的判据是:
- A.  $\sum_{\alpha} \sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \geq 0$       自发  
平衡
- B.  $\sum_{\alpha} \sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leq 0$       自发  
平衡
- C.  $\sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leq 0$       自发  
平衡
- D.  $\sum_B^K \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \geq 0$       自发  
平衡
12. 反应  $\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) = NH_3(g)$ , 当  $H_2$  因反应消耗了 0.3 mol 时, 反应进度  $\xi$  应为:
- A. 0.1      B. 0.3      C. 0.5      D. 0.2



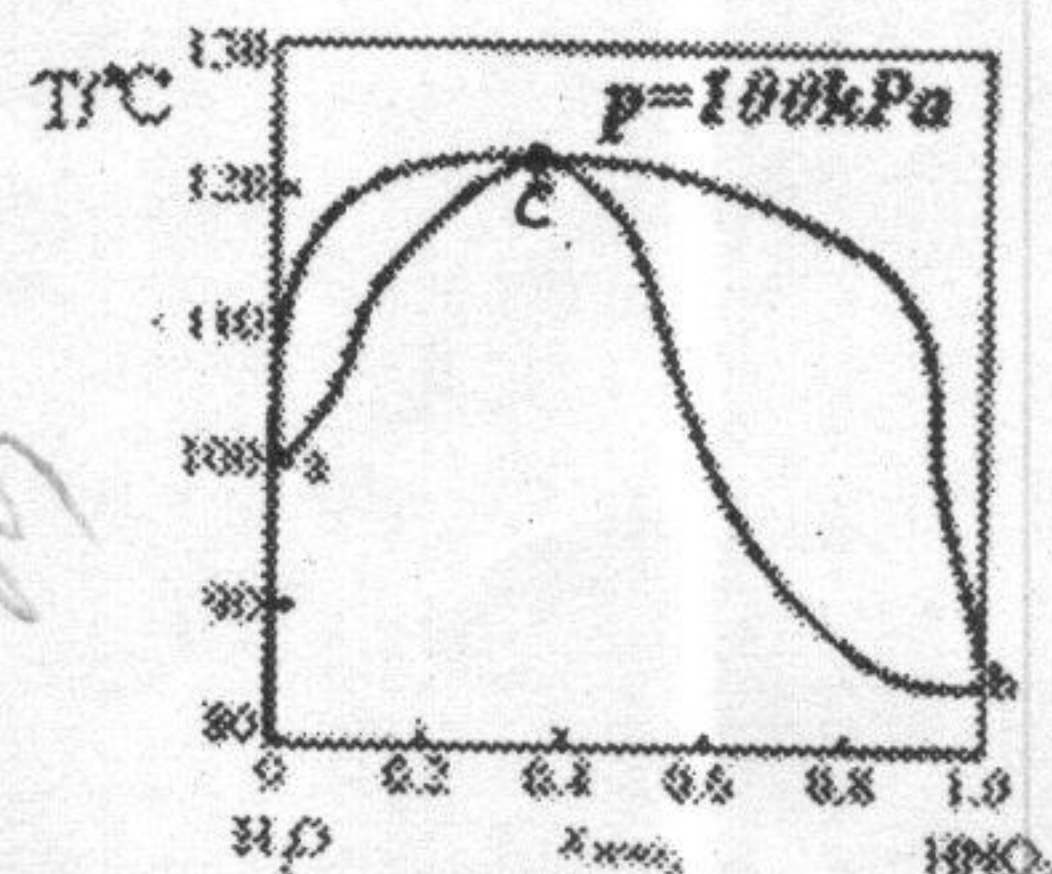
13. 理想气体化学反应平衡时 ( $\Delta v \neq 0$ ), 加入惰性气体, 平衡不发生移动的条件是:  
 A. 恒温恒压      B. 恒温恒容      C. 任意条件      D. 绝热恒压
14. 如图所示: 将含有  $\text{HNO}_3$  为 70% (摩尔百分数) 的硝酸用高效精馏塔进行精馏时, 塔顶及塔釜分别得到:

A. 塔顶: 恒沸混合物, 塔釜: 纯  $\text{HNO}_3$ ;

B. 塔顶: 纯  $\text{HNO}_3$ , 塔釜: 纯水;

C. 塔顶: 纯  $\text{HNO}_3$ , 塔釜: 恒沸混合物;

D. 塔顶: 纯水, 塔釜: 恒沸混合物.



15. 1mol 某双原子分子理想气体在 300K 等温膨胀时:  
 A.  $q_{tr}$ 、 $q_R$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均不变;      B.  $q_{tr}$  变化,  $q_R$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均不变;  
 C.  $q_R$  不变,  $q_{tr}$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均变;      D.  $q_{tr}$ 、 $q_R$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均变化.
16. 刚性转子的转动量子数为  $J$  时, 其转动能级简并度数为:  
 A.  $J$       B.  $J(J+1)$       C.  $2J+1$       D. 非简并能级
17. 在吸附过程中, 以下热力学量的变化正确的是:  
 A.  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ;      B.  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ;  
 C.  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ;      D.  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ .
18. 浓度为  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{A}_2\text{B}$  电解质溶液的离子强度为  
 A.  $0.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       B.  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       C.  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       D.  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
19. 温度  $T$  时, 浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是:  
 A.  $\text{NaCl}$       B.  $\text{CaCl}_2$       C.  $\text{LaCl}_3$       D. 都相同
20. 下列电极 298K 时其标准电极电势为:

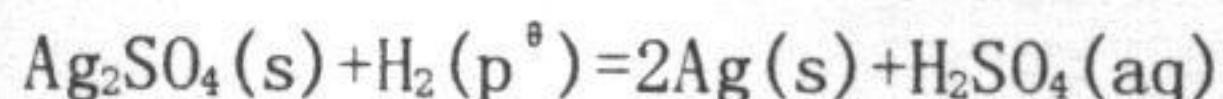
电极	$E^\theta/\text{V}$
1. $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$ ✓	0.522
2. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.340
3. $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ ✓	0.158

电池反应:  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  在 298K 的标准平衡常数  $K_a^\theta$  为:

- A.  $1.8 \times 10^{-6}$       B.  $6.96 \times 10^{-7}$       C.  $8.34 \times 10^{-4}$       D. 以上都不对



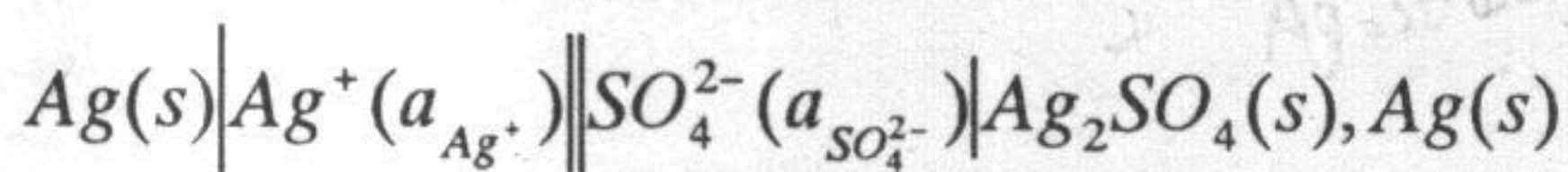
21. 298K 和  $p^\theta$  压力下, 有化学反应:



已知:  $E^\theta \{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}\} = 0.627\text{V}$ ,  $E^\theta \{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ 。如上电池的标准电池电动势  $E^\theta$  为:

- A. 0.627V;      B. -0.172V;      C. 0.799V;      D. 0.172V

22. 298K 和  $p^\theta$  压力下, 有电池如下:



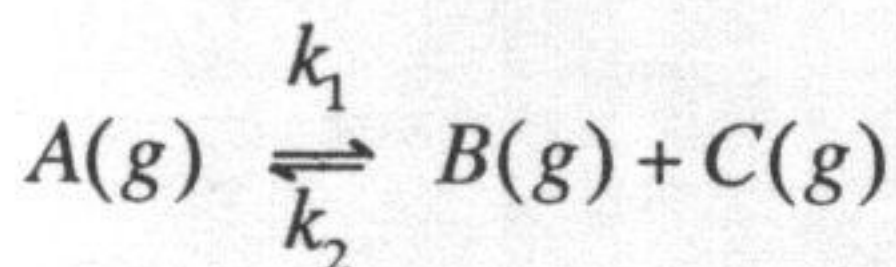
已知:  $E^\theta \{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}\} = 0.627\text{V}$ ,  $E^\theta \{\text{Ag}^+/\text{Ag}\} = 0.799\text{V}$ 。如上电池的  $K_{\text{SP}}$  为:

- A.  $1.72 \times 10^{-6}$ ;      B.  $1.52 \times 10^{-6}$       C.  $1.72 \times 10^{-9}$ ;      D.  $1.52 \times 10^{-9}$

23. 有恒温、恒容下的某气相反应  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ , 若用反应物 A 的分压  $P_{\text{A}}^{0.4}$  对时间  $t$  作图为一一直线, 则该反应的反应级数为:

- A. 0.4      B. 0.6      C. 1.4      D. 1.6

24. 有下列反应:



式中  $k_1$ ,  $k_2$  分别是正向逆向基元反应的速率常数, 298K 时其值分别为:  $3.33 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot \text{p}^\theta)^{-1}$ 。上述对行反应在 298K 时的平衡常数  $K_p$ :

- A.  $5.0 \times 10^{-3} \text{p}^\theta$       B.  $2.0 \times 10^4 \text{p}^\theta$       C.  $5.0 \times 10^3 \text{p}^\theta$       D.  $2.0 \times 10^{-4} \text{p}^\theta$

25. 已知一平行反应, 由两个基元反应构成:  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的速率常数为  $k_1$ ,  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  的速率常数为  $k_2$ , 则该平行反应的总反应速率常数  $k$  为:

- A.  $k_1 + k_2$       B.  $k_1/k_2$       C.  $k_2/k_1$       D.  $\approx k_1$

26. 293K 时, 乙醚-水、汞-乙醚、汞-水的界面张力为 0.0107, 0.379, 0.375  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 其接触角  $\theta$  为:

- A.  $68^\circ$       B.  $112^\circ$       C.  $168^\circ$       D.  $22^\circ$



27. 473.2K 时测定氧在某催化剂上的吸附作用, 其吸附量满足如下方程:

$$\Gamma = \frac{5.539(p^\theta)^{-1} \times p}{1 + 1.22(p^\theta)^{-1} \times p} = 2.27 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

该吸附的饱和吸附量为:

- A.  $2.27 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     B.  $4.54 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     C.  $5.539 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     D.  $1.22 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
28.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  对  $\text{AgI}$  水溶胶聚沉值分别为  $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则该  $\text{AgI}$  溶胶:
- A. 胶粒带正电,                      B. 胶粒呈电中性;    C. 胶粒带负电;                      D. 无法确定
29. 乙酸乙酯皂化反应的动力学实验中, 为了测定不同时间的乙酸乙酯的浓度变化, 可采用物理法, 选用的测量仪器是:
- A. 折光仪                              B. 电导仪                              C. 旋光仪                              D. 酸度计
30. 采用静态法测液体的饱和蒸汽压时, 实验步骤中要将溶在液体中的空气排出, 测定不同温度下的饱和蒸汽压。若实验中空气没有排净, 则实验测得的蒸汽压值比理论值:
- A. 偏大                                  B. 偏小                                  C. 不影响                                  D. 没有规律

## 二、(20 分)

某气体服从状态方程:  $(p + \frac{a}{V_m^2}) V_m = RT$  (设  $a > 0$  常数)

(1) 证明: 温度恒定时气体的热力学能随体积增大而增加, 即:

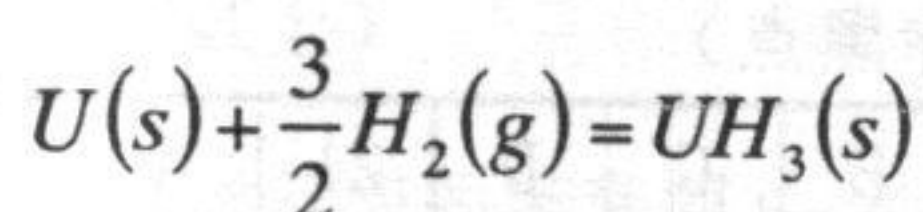
$$\left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T > 0$$

(2)  $1 \text{ mol}$  该气体由始态  $(T, V_m)$  恒温可逆变化到终态  $(T, 2V_m)$ , 计算过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U_m$ 、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta S_m$ 。



## 三、(15 分)

有化学反应:

已知: 温度在 450K-725K 范围内, 反应系统中  $H_2$  的平衡压力遵从方程:

$$\ln\left(\frac{p}{Pa}\right) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/K} - 5.65 \ln(T/K)$$

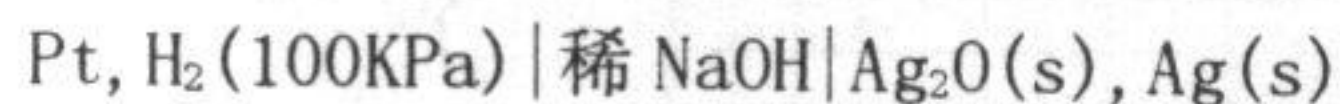
(1) 写出  $UH_3(s)$  的标准摩尔生成焓与温度关系式;(2) 计算上述反应的标准热容差  $\Delta_r C_{p,m}^\theta$ 。

## 四、(10 分)

已知  $N_2(g)$  的振动特征温度  $\Theta_v = 3388K$ , 若以振动基态为能量零点基准:(1) 计算 298.15K 时  $N_2$  分子振动配分函数  $q_v^\theta$ ;(2) 若在某温度下  $N_2$  分子的振动配分函数  $q_v^\theta = 2$ , 求此时系统的温度?

## 五、(20 分)

已知 298K 时电池:

的电动势  $E = 1.172 V$ 。

(1) 写出上述电池的电极与电池反应;

(2) 求 298K 时  $Ag_2O(s)$  的  $\Delta_f G_m^\theta$  值;(3) 求该温度下  $Ag_2O(s)$  分解压。已知: 298K 时  $\Delta_f G_m^\theta [H_2O(l)] = -237.19 kJ/mol$ 。

## 六、(20 分)

实验测得不同温度下丙酮二羧酸在水溶液中分解反应的速率常数  $k$  值数据如下:

(此题图画在答题纸上的坐标纸上, 答在此处不给成绩)

T/K	273.2	293.2	313.2	333.2
$10^6 k/s^{-1}$	0.41	7.92	96.0	913



(1) 采用作图法线性拟合, 求反应的表观活化能  $E_a$  及指前因子  $k_0$ :

(坐标纸在答题纸上)

(2) 求 373.2K 时反应的半衰期  $t_{1/2}$  及反应  $t=25s$  时的转化率?

七、(15 分)

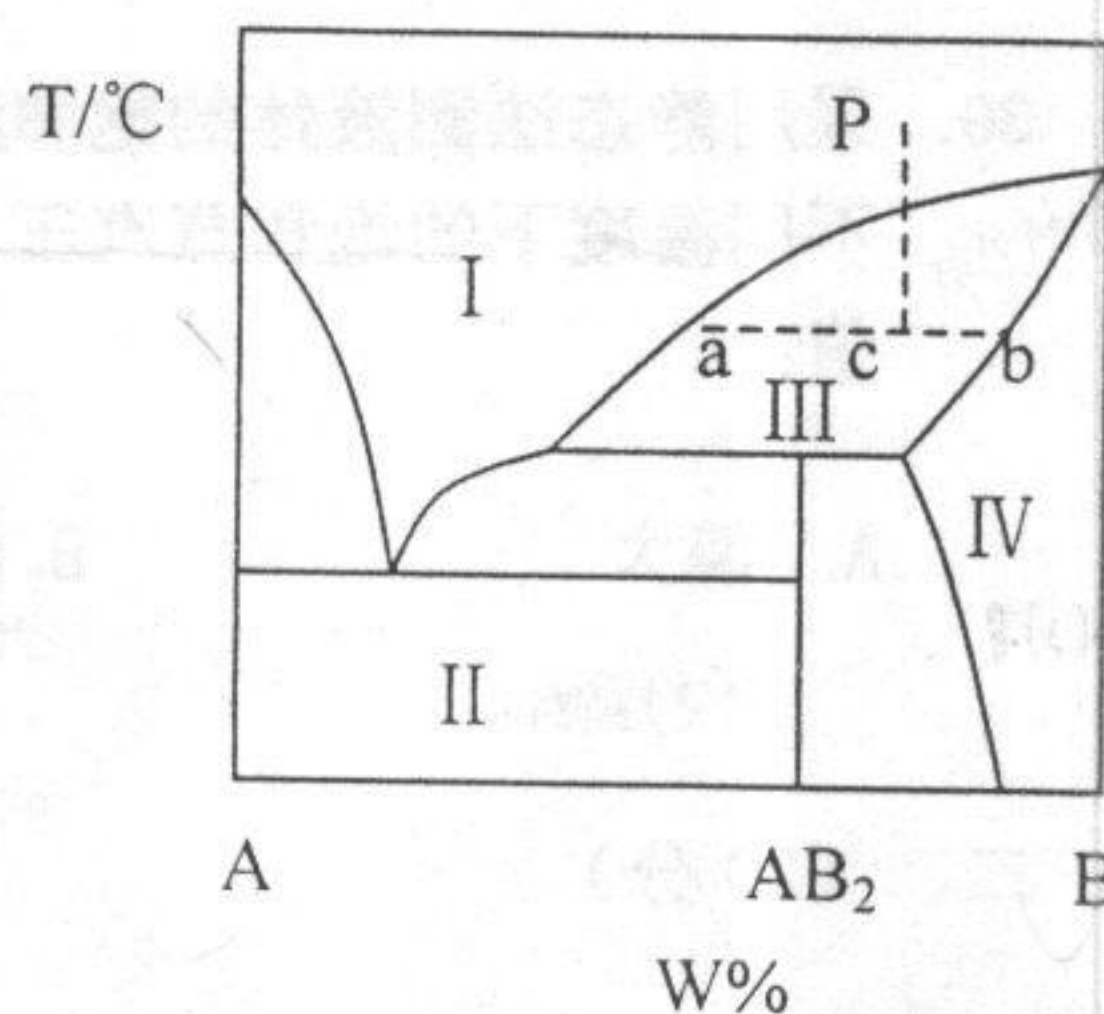
已知 AB 二组分凝聚系统相图如下:

(此题图与表请答在试题纸上, 答在此处不给成绩)

(1) 完成下表:

区 域	I	II	III	IV
相 数				
稳定相态				
自由度数				

(2) 如右图所示: 有质量为 3kg 的系统由 P 点冷却到 C 点, 若  $\overline{ac} = 2\overline{cb}$ , 该系统处于几相平衡 (注明具体相态), 并在图中标出各相组成 (示意点), 计算各相质量为多少 kg?



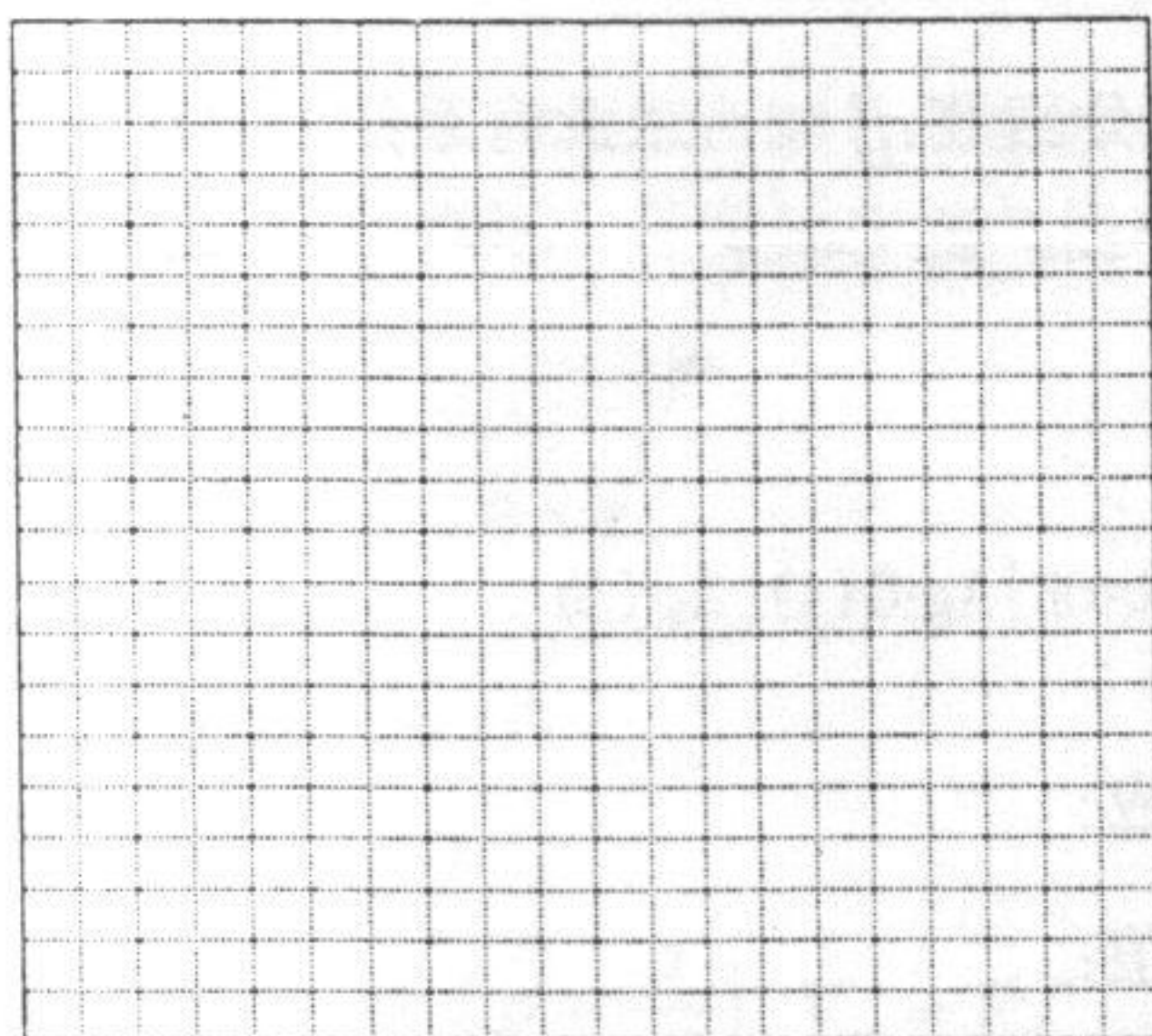


# 答题纸:

一、选择题: (请在所选得答案上涂黑点)

1	A	B	C	D	11	A	B	C	D	21	A	B	C	D
2	A	B	C	D	12	A	B	C	D	22	A	B	C	D
3	A	B	C	D	13	A	B	C	D	23	A	B	C	D
4	A	B	C	D	14	A	B	C	D	24	A	B	C	D
5	A	B	C	D	15	A	B	C	D	25	A	B	C	D
6	A	B	C	D	16	A	B	C	D	26	A	B	C	D
7	A	B	C	D	17	A	B	C	D	27	A	B	C	D
8	A	B	C	D	18	A	B	C	D	28	A	B	C	D
9	A	B	C	D	19	A	B	C	D	29	A	B	C	D
10	A	B	C	D	20	A	B	C	D	30	A	B	C	D

六、



七、

(1) 完成下表:

区 域	I	II	III	IV
相 数				
稳定相态				
自由度				

T/°C

