

北京化工大学

2006 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, 用红笔或铅笔均不给分。
- *4. 将选择题, 填空题和相图题的答案填在附加答题纸的指定位置上。

一、选择题 (30 分)

1. 系统经历一个不可逆循环后:

- ☒ A. 系统的熵增加; B. 系统吸热大于对外作的功;
 C. 环境的熵增加; D. 系统的熵减少。

2. 下列偏导数中, 小于零的是:

- A. $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$; B. $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$; ☒ C. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$; D. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 。

3. 某真实气体反应的标准平衡常数为 K_f^θ , 则 K_f^θ 的大小与下列因素有关的是:

- A. 系统的总压力; B. 催化剂; C. 惰性气体的量; ☒ D. 温度。

4. 有 HgS(s) 的晶体转化反应为: $\alpha\text{-HgS(s)} = \beta\text{-HgS(s)}$

已知该反应的: $\Delta_r G_m^\theta / [J \cdot \text{mol}^{-1}] = 980 - 1.456T / [K]$, 在标准条件下, 温度为

373K 时:

- ☒ A. $\alpha\text{-HgS(s)}$ 较 $\beta\text{-HgS(s)}$ 稳定; B. 反应达到平衡;
 C. $\beta\text{-HgS(s)}$ 较 $\alpha\text{-HgS(s)}$ 稳定; D. 无法判断。

5. 某反应 $A \rightarrow Y$, 其速率常数 $k_A = 6.93 \text{ min}^{-1}$, 则该反应物 A 的浓度从 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间是:

- A. 0.2min; B. 1min; C. 0.5min; ☒ D. 0.1min。

6. MgCl_2 的无限稀释摩尔电导率与其离子的无限稀释摩尔电导率的关系为:

- A. $\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$;
 B. $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right) = \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(2\text{Cl}^-)$;
☒ C. $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right) = \Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$;

$$D. \Lambda_m^\infty(MgCl_2) = \frac{1}{2} \Lambda_m^\infty(Mg^{2+}) + \Lambda_m^\infty(Cl^-)。$$

7. 反应速率的过渡态理论中, 化学反应势能面上的马鞍点是:

- ☒ A. 最低能量途径上的最高点; B. 势能面上的最低点;
C. 最低能量途径上的最低点; D. 势能面上的最高点。

8. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是:

- A. q_v ; B. q_r ; ☒ C. q_t ; D. q_e 。

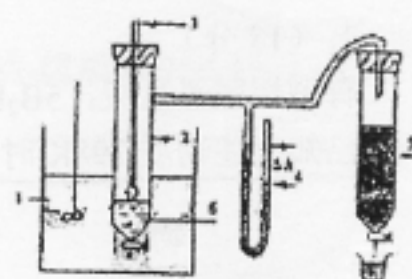
9. 298K 时, 乙醇水溶液的表面张力随活度的变化率符合下列公式:

$\frac{d\sigma}{da} = (-5.00 \times 10^{-4} + 4.00 \times 10^{-4}a) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 式中 a 为乙醇的活度。当 $a=0.5$ 时, 溶液的表面过剩量为:

- A. $6.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$; B. $6.05 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$;
C. $5.06 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$; ☒ D. $5.06 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

10. 在恒温下采用最大气泡法实验装置(如右图)测定溶液的表面张力时, 实验中直接读取的数据是:

- A. 毛细管的鼓泡数; B. 抽气管的液滴数;
☒ C. 压力计的最小压差; D. 压力计的最大压差。



最大气泡法测液体
表面张力示意图

二、填空题(20分)

1. 1mol 单原子理想气体, 从 (p_1, V_1, T_1) 状态, 等容冷却到 (p_2, V_1, T_2) 状态, 则该过程的 ΔU 0, ΔH 0, ΔS 0, W 0 (填<、=或>)。

2. 25℃时, 有 1mol C_6H_6 (液) 和 1mol $C_6H_5CH_3$ (液) 形成了理想液态混合物, 该温度下若将此混合物等温分离为纯 C_6H_6 (液) 和 $C_6H_5CH_3$ (液), 则此分离过程的 ΔG 0, ΔS 0, ΔH 0 (填<、=或>)。

3. 冰的熔点随着压力降低而 ; 正交硫的熔点随着压力的降低而 。(填上升或下降)

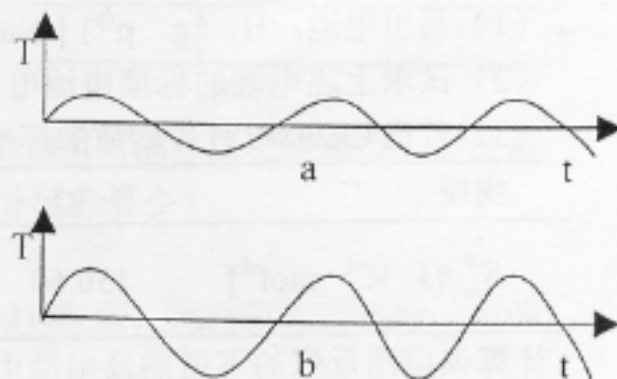
4. 有反应 $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, 该反应设计为电池: $Ag(s) | Ag^+(aq) || Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$ 。298K 时, 已知 $AgCl(s)$ 的溶度积为: $K_{sp} = 1.75 \times 10^{-10}$, $E^\ominus(Cl^-, AgCl/Ag) = 0.2221 \text{ V}$, 则 $E^\ominus(Ag^+/Ag) =$ () V。

5. 有一原电池, 已知 $E > 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$, 则该电池反应的 ΔH 为: 零 (填<、>或=)。

6. 已知 $N_2(g)$ 的转动特征温度 $\Theta_r = 2.889 \text{ K}$, 298K 时 $N_2(g)$ 的转动配分函数 q_r 为 。

7. 高分散度固体表面吸附气体后, 可使固体表面的吉布斯函数 ; 熵 。(填: 增加, 降低或不变)

8. 测恒温槽的灵敏度时, 在一定温度下测量恒温槽的 T (温度) $\sim t$ (时间) 曲线如右图所示: 曲线 a 的灵敏度比曲线 b 的灵敏度 。(好或差)。



三、计算题 (84 分)

1. (20 分)

有 1mol 气体自 T_1, V_1 状态绝热自由膨胀 ($p_{\text{外}}=0$) 至终态 V_2 。

(1) 证明: 对上述气体有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$;

(2) 若气体为理想气体, 求终态温度 T_2 , 并用题给的参数导出上述过程的 ΔS 、 ΔG 的表示式。

(3) 若气体为 van der Waals 气体, 且气体的热容与温度无关, 请导出终态温度 T_2 的表示式。

2. (18 分)

有硼烷脱氢反应: $5B_2H_6(g) = 2B_5H_9(g) + 6H_2(g)$

已知上述物质 298K 时数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\theta / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$B_2H_6(g)$	31.4	232.88
$B_5H_9(g)$	62.8	275.64
$H_2(g)$	0	130.59

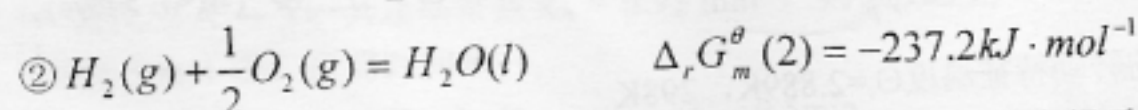
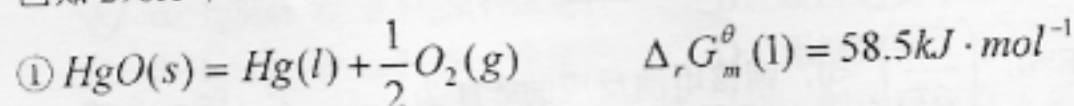
设: 各气体均可视为理想气体, 试求:

(1) 298K 时反应的标准平衡常数 K^θ ;

(2) 若反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 500K 时反应的 $\Delta_r A_m^\theta$ 。

3. (20 分)

已知 298K 下:



(1) 写出电池: $H_2(g, p^\ominus) | NaOH(aq), HgO(s) | Hg(l)$ 的电极反应和电池反应式;

(2) 试求上述电池的标准电池电动势 E^\ominus ;

(3) 若已知 298K 时各物质的标准熵为:

物质	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$Hg(l)$	$HgO(s)$
$S_m^\theta / [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$	130.60	69.94	77.40	70.29

计算该电池反应的可逆热及电池电动势的温度系数。

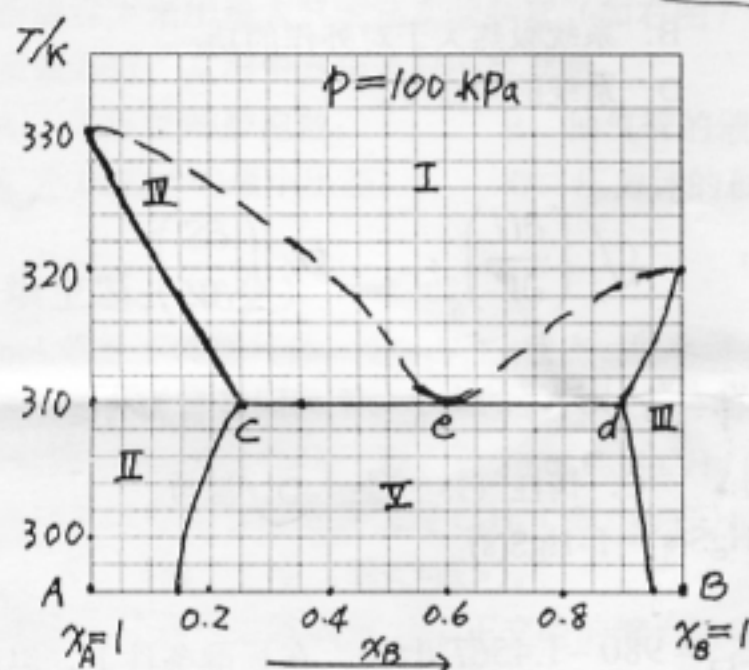
4. (26 分)

反应物 A 的热分解反应为: $A(g) \rightarrow 2B(g)$, 已知单位时间内, 反应物浓度变化的分数 $(-dC_A/C_A)$ 为一常数, 且该反应的半衰期为 $t_{1/2}=1175s$ 。开始时反应器内只有 A 物质, 在 553K 下反应, 经过极长的时间后测得总压为 $4.007 \times 10^3 Pa$ 。试求:

- (1) 553K 时, 该反应的表观速率常数 $k(553K)$;
- (2) 553K 时, 当测得总压为 $2.475 \times 10^3 Pa$ 时反应经历的时间为多少?
- (3) 已知 553K 时: $\frac{dk}{dk} = 6.65 \times 10^{-2} K^{-1}$, 求反应的表观活化能。

四、相图题 (16 分)

在 100kPa 压力下, 有 A, B 液体形成部分互溶系统, 其沸点-组成如图所示:



(1) 请完成下表: (请填在答题纸的表中)

区域	相数	相态	条件自由度
I			
II			
IV			
V			

(2) 有系统组成为 $X_A=0.65$ 的混合物, 封闭恒压加热沸腾时沸点温度为多少? 此时有几相平衡? 沸点温度下各相的组成及气相中 A, B 的分压各多少?

(3) 若有 1mol 上述混合物在封闭恒压系统中加热至 318K 时, 此时存在的相数、相的组成及各相物质的量各为多少?