

北京化工大学  
2009 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.  $p^\ominus = 100 \text{ kPa} \approx 101.325 \text{ kPa}$ 。
5.  $F = 96500 \text{ C}$

一、选择题(40 分)

1. 一封闭绝热的刚性反应器内发生一燃烧反应, 使系统温度升高, 则刚性反应器内系统的热力学能变化  $\Delta U$  \_\_\_\_\_。  
A.  $< 0$                       B.  $> 0$                       ☒ C.  $= 0$                       D. 不能确定
2. 选择下述正确的结论:  
A. 理想气体恒容且  $W' = 0$  的过程  $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$   
B. 理想气体恒压且  $W' = 0$  的过程  $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$   
C. 理想气体恒压且  $W' = 0$  的过程  $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT + p(\Delta V)$   
☒ D. 理想气体恒容且  $W' = 0$  的过程  $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT + V(\Delta p)$
3. 下列各式中只适用于理想气体的有 \_\_\_\_\_。  
☒ A.  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$                       B.  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$   
C.  $pV^\gamma = \text{常数}$  ( $\gamma$  为任意数)                      D.  $W = -p(\text{外})\Delta V$
4.  $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的化学势为  $\mu^{\text{l}}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的化学势为  $\mu^{\text{g}}$ , 二者的关系是 \_\_\_\_\_。  
A.  $\mu^{\text{l}} > \mu^{\text{g}}$                       ☒ B.  $\mu^{\text{l}} = \mu^{\text{g}}$                       C.  $\mu^{\text{l}} < \mu^{\text{g}}$                       D. 没有确定关系
5. 苯和甲苯能形成理想液态混合物, 在  $20^\circ\text{C}$  时, 当  $1 \text{ mol}$  苯和  $1 \text{ mol}$  甲苯混合时, 该过程的  $\Delta_{\text{mix}} G$  \_\_\_\_\_。  
A.  $= 0$                       B.  $> 0$                       ☒ C.  $< 0$                       D. 不能确定
6. 对于组成恒定的系统, 下列偏导数小于零的是 \_\_\_\_\_。  
A.  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$                       B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$                       C.  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$                       ☒ D.  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$
7. 二组分液相完全互溶系统的相图中, 对恒沸混合物的描写, 下列不正确的是 \_\_\_\_\_。  
A. 其沸点随外压的改变而改变

- ~~B.~~ 恒沸混合物的组成随压力的改变而改变  
 C. 平衡时, 气相和液相的组成相同  
 D. 与化合物一样, 具有确定的组成
8. 在统计热力学中, 分子能量零点的选择对下列物理量不产生影响的是\_\_\_\_\_。
- A.  $U$                       B.  $H$                       ☒ C.  $S$                       D.  $G$
9. 某化学反应其反应物消耗  $3/4$  所需时间是其消耗  $1/2$  所需时间的 2 倍, 其反应级数为\_\_\_\_\_。
- A. 零级                      B. 一级                      ☒ C. 二级                      D. 三级
10. 对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , 温度一定时由纯 A 开始反应, 下列说法不正确的是\_\_\_\_\_。
- A. 平衡时  $k_1=k_{-1}$                       B. 开始时 A 的消耗速率最快  
☒ C.  $k_1/k_{-1}$  为定值                      ~~D.~~ 反应的净速率为正、逆反应的速率之差
11. 将干净的毛细管分别插入纯水及含有某物质的水溶液中, 毛细管中液体上升的高度分别为  $h_1$ 、 $h_2$ , 若  $h_1 > h_2$ , 则该物质在水溶液中发生\_\_\_\_\_。
- A. 不吸附                      ☒ B. 负吸附                      C. 正吸附                      D. 不能确定
12. 对  $b=0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 其平均质量摩尔浓度  $b_{\pm} =$ \_\_\_\_\_。
- A.  $1.78 \times 10^{-4}$                       ☒ B.  $2.28 \times 10^{-3}$                       C.  $4 \times 10^{-3}$                       D.  $3.175 \times 10^{-3}$
13. 胶体系统中, 下列对  $\zeta$  电势的描述不正确的是\_\_\_\_\_。
- A. 滑动面与本体溶液间的电势差  
 B. 少量外加电解质可对  $\zeta$  电势产生显著影响  
☒ C. 当双电层被压缩至溶剂化层时,  $\zeta$  电势为零  
~~D.~~  $\zeta$  电势的绝对值大于其热力学电势
14. 某反应的反应机理为:  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ,  $B+C \xrightarrow{k_2} D$ , 则 B 的浓度随时间的变化率
- $$-\frac{dc_B}{dt} = \text{_____}.$$
- A.  $k_1c_A - k_2c_Bc_C$                       B.  $k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_Bc_C$   
 C.  $-k_1c_A + k_{-1}c_B + k_2c_Bc_C$                       ☒ D.  $k_1c_A - k_{-1}c_B + k_2c_Bc_C$
15. 分子运动的各配分函数中与压力有关的是\_\_\_\_\_。
- A. 电子配分函数    ☒ B. 平动配分函数    C. 转动配分函数    D. 振动配分函数
16. 某反应在一定条件下的平衡转化率为 25%, 当有催化剂存在时其转化率\_\_\_\_\_。
- ☒ A. =25%                      B. <25%                      C. >25%                      D. 不能确定
17. 下列系统属于定域子系统的是\_\_\_\_\_。
- A. 真实气体                      B. 理想气体                      C. 理想液态混合物    ☒ D. 晶体
18. 用氧弹量热计测量物质燃烧热的实验中, 雷诺曲线是用来校正\_\_\_\_\_所产生的误差。
- A. 搅拌所产生的热效应                      B. 物质的不完全燃烧  
 C. 系统与环境间的热交换                      ☒ D. 以上全部
19. 298K 时, 已知  $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$ ,  $E^\ominus_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ V}$ , 则  $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} =$ \_\_\_\_\_。

A. -0.16 V

B. 0.16 V

C. 0.18 V

D. -0.18 V

20. 多孔硅胶具有吸水性能, 当硅胶吸水后其表面吉布斯函数将\_\_\_\_\_。

A. 减少

B. 增加

C. 不变

D. 无法比较

## 二. 填空题(30 分)

1. 1 mol 单原子理想气体, 从 273 K 及 200 kPa 的初态经  $pT = \text{常数}$  的可逆途径压缩到 400 kPa 的终态, 终态温度  $T_2 = \underline{136.5}$  K, 该过程的  $\Delta H = \underline{+1134.9}$  J。

2. 某物质 A 和 B 对拉乌尔产生偏差。今有一个液相组成为  $x_B = 0.26$  的系统, 在 101.325 kPa, 317.5 K 下达成气液平衡。实验测得  $y_B = 0.38$ 。若在该温度下  $p_B^* = 94.92$  kPa, 则在该系统中 B 的活度系数  $\gamma_B = \underline{1.56}$ 。

3. 在一定  $T, p$  下, 反应  $A(g) \rightleftharpoons Y(g) + Z(g)$ , 达平衡时解离度为  $\alpha_1$ , 当加入惰性气体而保持  $T, p$  不变时, 解离度为  $\alpha_2$ , 则  $\alpha_2 \underline{<} \alpha_1$ 。(填“大于”、“小于”、“等于”)

4. AB 二组分系统的  $T-x$  平衡相图中, 当系统组成为  $x_B = 0.3$  时加热到 80°C 时气相组成和液相组成分别为 0.2 和 0.35; 若当系统组成为  $x_B = 0.65$  时加热到 85°C 时气相组成和液相组成分别为 0.75 和 0.55, 该系统对拉乌尔定律产生 最大正 偏差。(填“一般正”, “一般负”, “最大正”, “最大负”)

5. 电解时若增大电流密度, 阳极电极电势将 增大, 阴极电极电势将 减小。(填“增大”、“减小”、“不变”)

6. 下列电解质对  $As_2S_3$  溶胶的聚沉值分别为 KCl ( $49.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $MgSO_4$  ( $0.81 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $AlCl_3$  ( $0.093 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 则在电泳实验中  $As_2S_3$  的胶粒向 正极 移动。(填“正极”、“负极”)

7. 将  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液  $0.012 \text{ dm}^3$  与  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $AgNO_3$  溶液  $10 \text{ dm}^3$  混合制备 AgCl 溶胶, 其胶团结构为  $[(AgCl)_m \cdot n Ag^+ \cdot (n-x) NO_3^-]^{x+} \cdot x NO_3^-$ 。

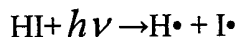
8. 光化学反应初级过程的反应速率决定于 光强。

9. 在使用沸点仪测定二组分气液平衡相图的实验中, 为准确测定液体的沸点, 温度计应放置的位置是 液面下, 一半液面上。

10. 直径为  $1 \times 10^{-2} \text{ m}$  的球形肥皂泡所受的附加压力为  $10^3$  Pa。(已知肥皂泡的表面张力为  $0.025 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ )

11. 298 K 时, 苯在活性炭上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 当苯蒸汽为 40 Pa 时, 覆盖度  $\theta = 0.05$ , 当  $\theta = 0.5$  时苯蒸汽的蒸汽压力为 778.8 Pa。

12. 已知 HI 的光解反应机理为:



则该反应的量子效率  $\phi = \underline{\quad\quad\quad}$ 。

## 三. 综合题(80 分)

1. (20 分)

1 mol 某气体遵从状态方程  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$ , 其中  $a$  为常数。

(1)证明该气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T$ 。

(2)若 1mol 该气体从 $(p_1, V_1, T_1)$ 经恒温可逆膨胀至 $V_2$ , 导出过程的 $W, \Delta U, Q, \Delta G$ 的表达式。

(3)若 1mol 该气体从 $(p_1, V_1, T_1)$ 经过节流膨胀至 $p_2, V_2, T_2$ , 求过程的 $Q, \Delta H, W$ , 并根据推导结果讨论该气体经过节流膨胀后温度上升还是下降?

2. (15 分)

A, B 可以形成理想液态混合物。已知 90°C 时 B 的饱和蒸汽压为 40kPa, A 的正常沸点为 60°C, 摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为 8214J·mol<sup>-1</sup>。

(1)求 90°C 时的 $p_A^*$ ?

(2) 90°C 时当 $p(\text{总})=70\text{kPa}$ 时液相组成 $x_B$ , 和气相组成 $y_B$  分别为多少?

(2) 根据以上数据画出该系统的 $p \sim x_B$ 草图, 并标明各区域的稳定相态;

(3) 90°C, 当 $p(\text{总})=70\text{kPa}$ 时, 有系统组成 $x=0.5$ 的 AB 混合物 10mol, 计算平衡系统中液相和气相的物质质量 $n_l, n_g$ 。

3. (20 分)

25°C 时, 已知电池:  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{HCl}(\text{b}=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$

该电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2.40 \times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 当发生 1mol 电子反应时, 该电池反应的

$\Delta_r H_m^\ominus = 40.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ HCl}$  溶液的平均活度系数 $\gamma_{\pm}=0.7340$ 。

(1) 写出上述电池的电极反应式及电池反应式;

(2) 计算 25°C 时上述电池的电动势 $E$ 及  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  的标准电极电势 $E^\ominus_{\text{AgCl}|\text{Ag}}$ ;

(3) 设计电池, 求 25°C 时  $\text{AgCl}$  的溶度积 $K_{\text{sp}}$ 。(已知 $E^\ominus_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}=0.7991 \text{ V}$ )

4. (15 分)

某气相反应  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$  为二级反应, 反应活化能 $E_a=250.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。反应开始时系统中只有  $\text{A}(\text{g})$ , 其初始压力为 40kPa, 1200K 时测得反应的半衰期为 228s。若使反应在 1300K 时进行, 试计算:

(1) 反应的速率常数 $k_p$ 。

(2) 反应进行 100s 时系统的总压力。

5. (10 分)

(1)  $\text{N}_2$  分子的转动特征温度为 $\Theta_r=2.68 \text{ K}$ , 试计算 300K 时  $\text{N}_2$  的转动配分函数 $q_r$ 及摩尔转动热力学能 $U_{r,m}$ 、摩尔转动熵 $S_{r,m}$ 。

(2) 将水蒸汽冷却会形成微小液滴。已知 25°C 时形成半径为  $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  液滴时其蒸气压为平面液体饱和蒸气压的 2 倍, 试计算水的表面张力。