

# 北京科技大学

## 2009 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 627 试题名称: 物理化学 B (共 4 页)

适用专业: 化学

说明: 1. 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

2. 符号 $\ominus$ 在右上角表示标准态, 例如  $p^\ominus$  表示一个标准大气压 101325 Pa.  $E^\ominus$  表示标准电动势等。

### 一、选择题 (共 11 题 33 分)

1. 3 分

某非理想气体服从状态方程  $pV = nRT + bp$  ( $b$  为大于零的常数), 1 mol 该气体经历等温过程体积从  $V_1$  变成  $V_2$ , 则熵变  $\Delta S_m$  等于: ( )

- (A)  $R \ln(V_2 - b)/(V_1 - b)$  (B)  $R \ln(V_1 - b)/(V_2 - b)$  (C)  $R \ln(V_2/V_1)$  (D)  $R \ln(V_1/V_2)$

2. 3 分

下述说法哪一种不正确? ( )

- (A) 理想气体经绝热自由膨胀后, 其内能变化为零  
 (B) 非理想气体经绝热自由膨胀后, 其内能变化不一定为零  
 (C) 非理想气体经绝热膨胀后, 其温度一定降低  
 (D) 非理想气体经一不可逆循环, 其内能变化为零

3. 3 分

将 1 mol 甲苯在 101.325 kPa, 110 °C (正常沸点) 下与 110 °C 的热源接触, 使它向真空容器中汽化, 完全变成 101.325 kPa 下的蒸气。该过程中正确的是 ( )

- (A)  $\Delta_{\text{vap}} S_m = 0$  (B)  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 0$  (C)  $\Delta_{\text{vap}} G_m = 0$  (D)  $\Delta_{\text{vap}} U_m = 0$

4. 3 分

理想气体反应  $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度  $T$  的关系为:

$$\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -21660 + 52.92 (T/\text{K})$$

若使在标准状态下的反应向右进行, 则应控制反应的温度: ( )

- (A) 必须高于 409.3 K (B) 必须低于 409.3 K (C) 必须等于 409.3 K (D) 必须低于 409.3 °C

5. 3 分

将相同摩尔数的蔗糖和食盐分别溶于 1 千克水中, 请判断哪一个是正确的? ( )

- (A) 食盐溶液沸点更高 (B) 蔗糖溶液沸点更高 (C) 无法确定

6. 3 分

将铅蓄电池在 10.0 A 电流下充电 1.5 h, 则  $\text{PbSO}_4$  分解的量为: ( $M_r(\text{PbSO}_4) = 303$ ) ( )

- (A) 0.1696 kg (B) 0.0848 kg  
 (C) 0.3392 kg (D) 0.3564 kg

7. 3 分

把玻璃毛细管插入水中, 凹面下液体所受的压力  $p$  与平面液体所受的压力  $p_0$  相比: ( )

- (A)  $p < p_0$  (B)  $p = p_0$   
 (C)  $p > p_0$  (D) 不确定

8. 3 分

下面四种说法中不正确的是:

( )

- (A) 在具有速控步的反应历程中, 达到稳态后, 速控步后的各个步骤的反应速率都等于速控步的反应速率, 速控步前的各步骤均处于平衡状态
- (B) 根据微观可逆性原理, 在反应历程中不可能出现  $2A \rightarrow C + 3D$  这样的基元反应
- (C) 在光化学反应中, 体系的 Gibbs 自由能总是在不断地降低
- (D) 在采用温度跃变的驰豫法来研究溶液中的快速反应时, 该反应必须是放热或吸热反应

9. 3 分

对于德拜-休克尔理论, 下述哪一点说法是正确的?

( )

- (A) 只适用于饱和溶液
- (B) 认为离子严格讲不是独立单元
- (C) 只适用于过渡元素的离子
- (D) 只适用于水溶液

10. 3 分

液体在毛细管中上升的高度与下列那一个因素无关:

( )

- (A) 温度
- (B) 液体密度
- (C) 重力加速度
- (D) 大气压力

11. 3 分

 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液的离子强度为:

( )

- (A)  $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- (B)  $7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- (C)  $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- (D)  $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

二、填空题 (共 9 题 32 分)

12. 4 分 (填: &gt;、&lt;、=)

氢气和氯气在绝热密闭刚性容器中反应, 则

- (A)  $W$  \_\_\_\_ 0      (B)  $\Delta U$  \_\_\_\_ 0      (C)  $\Delta H$  \_\_\_\_ 0      (D)  $Q$  \_\_\_\_ 0

13. 4 分 (填: 向左, 向右, 不变)。

若 298 K 时, 反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的  $K_p^\ominus = 8.834$ , 则当  $p(\text{NO}_2) = 1 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 10 \text{ kPa}$  时, 反应将\_\_\_\_\_。

14. 4 分 (填 &gt;, &lt;, =)

理想气体经节流膨胀, 压力减低, 则  $\Delta S$  \_\_\_\_ 0,  $\Delta G$  \_\_\_\_ 0。

15. 3 分 (填 &gt;, =, &lt;)

A, B 二组分形成下列各体系时, B 物质的亨利常数  $k_{x,B}$  与其饱和蒸气压  $p_B^*$  相比, 应该是:

- (1) 当 A, B 形成理想液态混合物时,  $k_{x,B}$  \_\_\_\_  $p_B^*$
- (2) 当 A, B 形成一般正偏差体系时,  $k_{x,B}$  \_\_\_\_  $p_B^*$
- (3) 当 A, B 形成一般负偏差体系时,  $k_{x,B}$  \_\_\_\_  $p_B^*$

16. 5 分

可将反应  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$  设计成电池为\_\_\_\_\_。

已知 25°C 时电池的  $E^\ominus = 0.576 \text{ V}$ , 则电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) =$  \_\_\_\_\_,

$\text{AgCl(s)}$  的活度积  $K_{sp} =$  \_\_\_\_\_, 电池反应达平衡时, 电动势  $E$  等于 \_\_\_\_\_。

17. 3 分

液态汞的表面张力

$$\gamma = 0.4636 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} + 8.32 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T - 3.13 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot T^2$$

在 400 K 时, 汞的  $(\partial U / \partial A)_{T, V} =$  \_\_\_\_\_。

18. 3 分

浓度分别为 0.001, 0.01, 0.1 和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的四种 NaCl 溶液, 其中 \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液的电导率最大。

19. 3 分

在等体积相同浓度的  $\text{AgNO}_3$  和 KI 混合液中, 加入适量的 HAc 和  $\text{NaNO}_3$ , 则胶粒将优先吸附 \_\_\_\_\_ 离子, 带 \_\_\_\_\_ 电。

20. 3 分

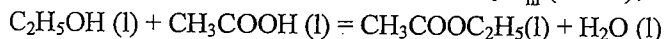
从理论上分析电解时的分解电压,  $E_{\text{分解}} =$  \_\_\_\_\_, 而且随电流强度  $I$  的增加而 \_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (共 7 题 70 分)

21. 10 分

用量热计测得乙醇(l), 乙酸(l)和乙酸乙酯(l)的标准恒容摩尔燃烧热  $\Delta_c U_m^\ominus (298 \text{ K})$  分别为: -1364.27, -871.50 和 -2251.73  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算在  $p^\ominus$  和 298 K 时, 下列酯化反应的  $\Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K})$ ;



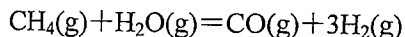
(2) 已知  $\text{CO}_2\text{(g)}$  和  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus (298 \text{ K})$  分别为 -393.51 和 -285.84  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$  的摩尔标准生成焓。

22. 10 分

333 K 时, 苯胺和水的蒸气压分别是 0.760 kPa 和 19.9 kPa。在此温度下苯胺和水部分互溶形成两相, 两相中苯胺的摩尔分数分别为 0.732 和 0.088。(1) 假设每一相中溶剂遵守拉乌尔定律、溶质遵守亨利定律, 计算两个亨利常数  $k_1$  (苯胺层中) 和  $k_2$  (水层中), (2) 求出水层中每个组分的活度系数, 活度的标准态分别先以拉乌尔定律为参考, 后以亨利定律为参考。

23. 10 分

甲烷转化反应



在 900 K 下的平衡常数  $K_p = 128 \times 10^2 (\text{kPa})^2$ , 若取等物质的量的甲烷与水蒸气反应, 问在 900 K 及  $p^\ominus$  压力下达平衡时物系的组成。

24. 10 分

10g He (可视为理想气体) 在 400 K 时压力为  $5 p^\ominus$ , 今在等温、恒定外压  $10 p^\ominus$  下进行压缩。试计算此过程的  $Q$ ,  $W$  及气体物质的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。已知 He 的摩尔质量为  $4.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

25. 10 分

反应  $2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{NO}_3$  的反应速率常数如下:

$$k_1 = 6.63 \times 10^5 (600 \text{ K}), \quad 6.52 \times 10^5 (645 \text{ K}) \quad \text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 83.9 (600 \text{ K}), \quad 407 (645 \text{ K}) \quad \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

试求正逆反应活化能、两个温度下平衡常数以及 600 K 时恒容反应热。

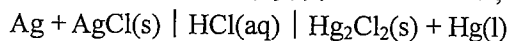
26.10 分

酚-水体系在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时分成 A 和 B 两液相, A 相含酚的质量分数为 0.168, B 相含水的质量分数为 0.449。

- (1) 如果体系含 90 g 水和 60 g 酚, 试求 A, B 两相的质量各为多少。
- (2) 如果要使含酚的质量分数为 0.800 的溶液 100 g 变浑浊, 最少应该向体系加入多少水?
- (3) 欲使 (2) 中变浑浊的体系恰好刚刚变清, 必须向体系中加入多少水?

27.10 分

298 K 时, 下述电池的电动势为  $4.55 \times 10^{-2} \text{ V}$ ,



其温度系数  $(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当有 1 mol 电子电量产生时, 求电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$  值。

四、问答题 (共 3 题 15 分)

28. 5 分

某气体的状态方程为:  $pV_m = RT + \alpha p$ , 式中  $\alpha$  为常数, 试推导在恒温条件下, 该气体的焓与压力的关系, 即  $(\partial H / \partial p)_T$  的表达式。

29.5 分

假设组分 A 和 B 能够形成一个化合物  $A_2B$ , A 的熔点比 B 的低, 且  $A_2B$  没有相合熔点, 试画出该体系在等压下的温度—组成示意图, 并标出各相区的相态。

30.5 分

为什么不能用伏特计测量可逆电池的电动势?