

# 北京科技大学

## 2012 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 6 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 $\$$ 在右上角表示标准态, 例如  $p^\$$  表示一个标准压力 100kPa.  $E^\$$  表示标准电动势等。

一、选择题 (共 16 题 38 分)

1. 2 分

用  $130^\circ\text{C}$  的水蒸气(蒸气压为  $2.7p^\$$ )与  $1200^\circ\text{C}$  的焦炭反应生成水煤气:  
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ 。如果通入的水蒸气反应掉 70%, 问反应后混合气体中 CO 的分压为多少? 设总压  $2.7p^\$$  不变。 ( )

(A)  $0.72p^\$$ ; (B)  $1.11p^\$$ ; (C)  $2.31p^\$$ ; (D)  $1.72p^\$$ 。

2. 2 分

下列的过程可应用公式  $\Delta H = Q$  进行计算的是: ( )

(A) 不做非体积功, 终态压力相同但中间压力有变化的过程;

(B) 不做非体积功, 一直保持体积不变的过程;

(C)  $273.15\text{ K}$ ,  $p^\$$  下液态水结成冰的过程;

(D) 恒容下加热实际气体。

3. 2 分

在  $101.325\text{ kPa}$  下,  $385\text{ K}$  的水变为同温下的水蒸气, 对该变化过程, 下列各式中哪个正确? ( )

(A)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ ; (B)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} < 0$ ;

(C)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0$ ; (D)  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$  的值不能确定。

4. 2 分

某理想气体从同一始态  $(p_1, V_1, T_1)$  出发, 分别经恒温可逆压缩和绝热可逆压缩至同一压力  $p_2$ , 若环境所做功的绝对值分别为  $W_T$  和  $W_A$ , 问  $W_T$  和  $W_A$  的关系如何? ( )

(A)  $W_T > W_A$ ; (B)  $W_T < W_A$ ;

(C)  $W_T = W_A$ ; (D)  $W_T$  和  $W_A$  无确定关系

5. 2 分

在温度  $T$  时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为  $p_A^*$ , 化学势为  $\mu_A^*$ , 并且已知在  $p^\$$  压力下的凝固点为  $T_f^*$ , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成

稀溶液时，上述三物理量分别为  $p_A$ ,  $\mu_A$ ,  $T_f$ ，则 ( )

- (A)  $p_A^* < p_A$ ,  $\mu_A^* < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$ ; (B)  $p_A^* > p_A$ ,  $\mu_A^* < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$ ;  
(C)  $p_A^* < p_A$ ,  $\mu_A^* < \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$ ; (D)  $p_A^* > p_A$ ,  $\mu_A^* > \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$ 。

6. 2 分

若一气体的方程为  $pV_m = RT + \alpha p$  ( $\alpha > 0$  常数)，则: ( )

- (A)  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ ; (B)  $(\frac{\partial U}{\partial p})_V = 0$ ; (C)  $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = 0$ ; (D)  $(\frac{\partial U}{\partial T})_p = 0$ 。

7. 2 分

- (1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和;  
(2) 对于纯组分，则化学势等于其 Gibbs 自由能;  
(3) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Henry 定律;  
(4) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律。

上述诸说法正确的是: ( )

- (A) (1), (2); (B) (2), (3);  
(C) (2), (4); (D) (3), (4)。

8. 2 分

在未达平衡的多相体系中，组成 B 若在各相中的物质的量分数都相等，则 ( )

- (A) B 组分在各相中的化学势相等; (B) B 组分在各相中的活度相等;  
(C) B 组分在气相中的分压相等; (D) 上述三种情况均不可确定。

9. 2 分

已知某可逆反应的  $(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p = 0$ ，则当反应温度降低时其熵变  $\Delta_r S_m$ :

- (A) 减小; (B) 增大; (C) 不变; (D) 难以判断。

10. 2 分

等压下加入惰性气体对气相反应的影响是 ( )

- (A) 反应向体积减少的方向移动; (B) 反应向体积增加的方向移动;  
(C) 反应和体积变化无关; (D) 不确定。

11. 3 分

1-1 级对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，由纯 A 开始反应，当进行到 A 和 B

浓度相等的时间为 (正、逆向反应速率常数分别为  $k_1$ ,  $k_2$ ) : ( )

- (A)  $t = \ln \frac{k_1}{k_2}$ ; (B)  $t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$ ;  
(C)  $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2}$ ; (D)  $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1}{k_1 - k_2}$ 。

12. 3 分

一级反应完成 99.9% 所需时间是完成 50% 所需时间的: ( )  
(A) 2 倍; (B) 5 倍; (C) 10 倍; (D) 20 倍。

13. 3 分

均相反应  $A + B \xrightarrow{k_1} C + D$ ,  $A + B \xrightarrow{k_2} E + F$  在反应过程中具有  $\Delta[C]/\Delta[E] = k_1/k_2$  的关系,  $\Delta[C]$ ,  $\Delta[E]$  为反应前后的浓差,  $k_1$ ,  $k_2$  是反应的速率常数。下述哪个是其充要条件? ( )

(A) (1), (2) 都符合质量作用定律; (B) 反应前 C, E 浓度为零;  
(C) (1), (2) 的反应物同是 A, B; (D) (1), (2) 反应总级数相等。

14. 3 分

某气相 1-1 级平行反应  $M \xrightarrow{k_1} R$ ;  $M \xrightarrow{k_2} S$ , 其指前因子  $A_1 = A_2$ , 活化能  $E_1 \neq E_2$ , 但均与温度无关, 现测得 298 K 时,  $k_1/k_2 = 100$ , 则 754 K 时  $k_1/k_2$  为: ( )

(A) 2500; (B) 2.5; (C) 6.2; (D) 缺活化能数据, 无法解。

15. 3 分

反应  $A \rightarrow 2B$  在温度  $T$  时的速率方程为  $d[B]/dt = k_B[A]$ , 则此反应的半衰期为: ( )

(A)  $\ln 2/k_B$ ; (B)  $2 \ln 2/k_B$ ; (C)  $k_B \ln 2$ ; (D)  $2k_B \ln 2$ 。

16. 3 分

银锌电池  $Zn | Zn^{2+} || Ag^+ | Ag$  的  $\phi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.761 V$ ,  $\phi^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.799 V$ , 则该电池的标准电动势  $E^\ominus$  是: ( )

(A) 1.180 V; (B) 2.359 V; (C) 1.560 V; (D) 0.038 V。

二、填空题 (共 12 题 37 分)

1. 2 分

298 K,  $p^\ominus$  下, 1 mol 甲苯与 1 mol 苯混合形成理想溶液, 混合过程的  $\Delta_{mix}H = \underline{\hspace{2cm}}$ ,  $\Delta_{mix}S = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

2. 2 分

在绝热封闭条件下, 体系的  $\Delta S$  的数值可以直接用作过程方向性的判据,  $\Delta S = 0$  表示可逆过程;  $\Delta S > 0$  表示                     ;  $\Delta S < 0$  表示                     。

3. 3 分

吉布斯自由能判据的适用条件是                     、                    、                    。

4. 2 分

某气体的状态方程式  $pV = nRT + \alpha p$ ,  $\alpha$  为不等于零的常数, 则该气体的内能  $U$  仅是            的函数。

5. 3 分

若溶液 A 和 B 的分子结构越相近, 则 A—A, B—B, A—B 分子间的作用力就越\_\_\_\_, 其混合焓  $\Delta_{\text{mix}} H$  越\_\_\_\_, 混合 Gibbs 自由能越可能\_\_\_\_, 则就越可能完全互溶。

6. 5 分

某气体的状态方程为:  $pV_m = RT + Bp$ ,  $f$  为逸度。请推导出  $\ln(f/p^\ominus)$  的表示式: \_\_\_\_\_。

7. 4 分

298 K 时, 已知  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$  的  $E_1^\ominus = 0.86 \text{ V}$ ,  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$  的  $E_2^\ominus = 0.153 \text{ V}$ , 为求  $\text{CuI(s)}$  的  $K_{\text{sp}}$  应设计的电池为 \_\_\_\_\_

$K_{\text{sp}} =$  \_\_\_\_\_。

8. 4 分

298 K 时, 已知  $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $\phi^\ominus(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$ , 将这两个电极排成自发电池时的表示式为 \_\_\_\_\_

$E^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

9. 2 分

二元合金处于低共熔温度时, 体系的自由度  $f =$  \_\_\_\_\_。

10. 4 分

反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  的速率方程为:  $-dc_A/dt = k_A c_A c_B / c_C$ , 则该反应的总级数是\_\_\_\_级。若浓度为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 时间以 s 为单位, 则速率常数  $k_A$  的单位是\_\_\_\_\_。

11. 4 分

若 A 和 B 可形成低共沸混合物 E, 欲在精馏塔中将任意比例的 A 和 B 的混合物分离。则塔顶将馏出\_\_\_\_。塔底将馏出\_\_\_\_\_。

12. 2 分

分别用反应物和生成物表示反应  $\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C}$  的反应速率, 并写出它们间关系为: \_\_\_\_\_。

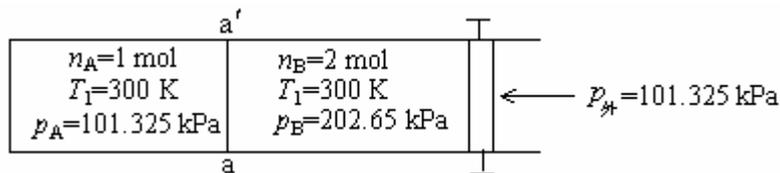
### 三、计算题 ( 共 7 题 70 分 )

1. 7 分

人类血浆的凝固点为 272.66 K, 求 310.2 K 时血浆的渗透压。已知水的凝固点下降常数  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

2. 15 分

有一固定的导热良好的隔板(a a')将一个带有无摩擦的绝热活塞的绝热气缸分为左右两室，左室中充入 1 mol 单原子分子理想气体，右室中充入 2 mol 双原子分子理想气体（始态如下图所示）。若将绝热活塞上的销钉拔掉，求达到平衡时体系终态的温度  $T_2$  及过程的  $W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。已知外压  $p_{\text{外}} = 101.325 \text{ kPa}$ 。



3. 10 分

(1) 反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$  的平衡结果如下：

$T / \text{K}$	总压 $p / \text{kPa}$	物质的量分数 $x(\text{CO}_2)$
1073	260.40	26.45%
1173	233.10	6.92%

假定在上述温度变化过程中，反应的焓变近似不变。

(2)  $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

计算在 1173 K 时，反应 (2) 的  $\Delta_r H_m^\ominus$  及  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。已知在 1173 K 时碳的燃烧焓

$\Delta_c H_m^\ominus = -390.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。反应 (2) 的  $K_p^\ominus(2) = 1.25 \times 10^{-16}$ 。

4. 8 分

1 mol 单原子分子理想气体，沿着  $p/V = \text{常数}$  的可逆途径变到终态，试计算沿该途径变化时气体的热容。

5. 10 分

硝酰胺  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  在缓冲介质(水溶液)中缓慢分解，

$\text{NO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，实验找到如下规律：

(a) 恒温下，在硝酰胺溶液上部固定体积中，用测定  $\text{N}_2\text{O}$  气体的分压  $p$  来研究该分解反应，据  $p-t$  曲线，可得  $\lg p_\infty / (p_\infty - p) = k't$

(b) 改变缓冲介质，使在不同的 pH 下进行实验，作  $\lg t_{1/2} - \text{pH}$  图，得一直线，其斜率为 -1，截距为  $\lg(0.693/k)$ 。求反应速率公式。

6. 10 分

将正丁醇蒸气在 298.15 K 时慢慢加压，当开始形成半径为  $1 \times 10^{-9} \text{ m}$  的微小液滴时，蒸气压力为多大？已知正丁醇的正常沸点为 390 K， $\Delta_{\text{vap}} H_m = 43.822 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，298.15 K 时正丁醇的密度  $\rho = 806 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，表面张力  $\gamma = 0.0261 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

7. 10 分

计算半电池  $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$  在  $[\text{MnO}_4^-] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 以及  $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时的电极电势。判断在相同酸度下, 压力为  $101.325 \text{ kPa}$  时,  $\text{MnO}_4^-$  能否使浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Cl}^-$  氧化为  $\text{Cl}_2$ 。

$$(\phi^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}, \phi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V})$$

四、问答题 (共 1 题 5 分)

1. 5 分

指出下图中所形成化合物的经验式, 并指出各相区是由哪些相组成的?

