

北京化工大学

攻读硕士学位研究生入学考试

物理化学样题

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. $p^\ominus=100\text{kPa}$ 。

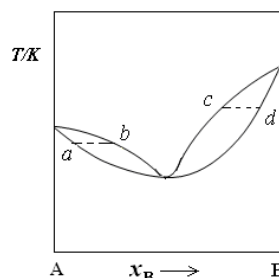
一、选择题

1. 气体在某温度以上，无论加多大压力都不能使其液化，该温度为：
A. 临界温度 B. 沸点温度 C. 对比温度 D. 波义尔温度
2. 在 101.325kPa 条件下，将 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 从 25°C 加热至 110°C 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，判断该过程自发性可用下列哪个判据：
A. ΔA B. ΔG C. ΔS (绝热) D. ΔS (隔离)
3. 下列偏导数可采用麦克斯韦关系式进行转换的是：
A. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$ B. $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ C. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ D. $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$
4. 某理想气体反应，在恒压条件下，反应温度为 200K 时的平衡转化率是 500K 时的 2 倍；若恒温条件下，系统压力为 100kPa 时的平衡转化率是 200kPa 时的 2 倍，该反应的特性是：
A. K_p 与温度成反比、压力成正比 B. 是一个体积增加的放热反应
C. 是一个体积增加的吸热反应 D. K_p 与温度成正比、压力成反比
5. 已知戊烷的标准摩尔燃烧焓为 $a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓分别为 $b \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $c \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则戊烷的标准摩尔生成焓为：
A. $5b+6c-a$ B. $b+c-a$ C. $a-b+c$ D. $a-5b+6c$
6. 下列有关偏摩尔物理量和化学势的说法不正确的是：
A. 偏摩尔物理量为恒温恒压下增加 1mol 某物质的量对容量性质的贡献值
B. 某物质在 T, p 条件下达气液平衡时，其气态化学势与液态化学势相等

C. 理想液态混合物在 T 、 p 条件下混合过程无吸、放热现象及无体积变化

D. 恒温恒压下，物质自发进行的方向是向着化学势减小的方向进行

7. A、B 二组分系统气液平衡相图可通过测定平衡时气液两相的折光率进行绘制，如右图所示。已知纯 A 折光率为 $n_{25}^D = 1.3594$ ，纯 B 折光率为 $n_{25}^D = 1.4326$ 。下列说法不正确的是：



- A. 图中 a 点的折光率小于 b 点的折光率
B. 图中 c 点的折光率大于 b 点的折光率
C. 图中 d 点的折光率小于 c 点的折光率
D. 当气相组成的折光率与液相组成的折光率相等时为最低恒沸点
8. 下列说法正确的是：
- A. 1-1 型强电解质溶液的摩尔电导率等于两种离子的摩尔电导率之和
B. 强电解质溶液的摩尔电导率与其浓度的平方根呈线性关系
C. 强电解质溶液的电导率随浓度的增大而增大
D. 以上三种说法都不对

9. 已知 K_2SO_4 电解质溶液对某负溶胶的聚沉值为 a ，则 $MgCl_2$ 对其的聚沉值为：

- A. $\frac{a}{2}$ B. $\frac{a}{2^5}$ C. $\frac{a}{2^6}$ D. $\frac{a}{2^7}$

10. 在气-固催化反应 $A \rightarrow P$ ，若反应速率为表面反应控制，且反应物的吸附很弱时，该催化反应的级数表现为：

- A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 不能确定

二、填空题（在以下各小题画有“_____”处填上正确答案。）

1. 理想气体混合物中组分 B 的化学势表达式为 _____，标准态定义为 _____。
2. 已知下列反应的平衡常数： $H_2(g) + S(s) = H_2S(s)$ 为 K_1 ； $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$ 为 K_2 ，则反应 $H_2(g) + SO_2(g) = O_2(g) + H_2S(g)$ 的平衡常数为 _____。
3. 298.15K 时， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 醋酸水溶液的渗透压为 π_1 ， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 醋酸钠水溶液的渗透压为 π_2 ，则 π_1 _____ π_2 （填“>”，“=”或“<”）。

4. 298 K 下液体 A、B 形成 $x_B = 0.4$ 的真实液态混合物，测得平衡气相中 B 的分压 $p_B = 240$ Pa。已知组分 B 在 298 K 下的饱和蒸气压 $p_B^* = 660$ Pa，则该液态混合物中组分 B 的活度因子 $f_B =$ _____。
5. 水的相图中表示冰、水、水蒸气三相平衡共存的点称作水的_____，该点的自由度数为_____，温度_____（填“>”，“=”或“<”）水的冰点。
6. 常温下，浓度为 b_1 的氨的氯仿溶液上方氨气的分压为 p_1 ，浓度为 b_2 的氨的水溶液上方氨气的分压为 p_2 ，两者均为稀溶液。已知氯仿和水完全不互溶，则氨在氯仿和水之间的分配系数 $K =$ _____。
7. 用同一电导池测得 A、B 两种电解质溶液的电阻之比 $R_A/R_B = 3$ ，它们的浓度之比 $c_A/c_B = 1/5$ ，则它们的摩尔电导率之比 $\Lambda_{m,A}/\Lambda_{m,B} =$ _____。
8. 电极极化产生的原因主要是_____极化和_____极化。
9. 室温下，水、汞的表面张力分别为 $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 73$ mN/m, $\gamma(\text{Hg}) = 485$ mN/m, 水—汞的界面张力 $\gamma(\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}) = 375$ mN/m, 则水在 Hg 表面上的铺展系数 $S =$ _____，表明水在 Hg 表面上_____（能或不能）铺展。
10. 某简单反应 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{产物}$ ，则其反应的级数为_____；若 $c_B \gg c_A$ ，则反应的级数为_____；若 c_A 保持恒定，则 B 的级数为_____。

三、热力学综合题

- 1、将始态为 25°C, 101.325kPa 的 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，加热至 110°C 及 p^* (饱和蒸汽压)的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，该过程的 $\Delta H = 46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；继续绝热可逆膨胀至终态 $\frac{1}{2}p^*$ 。已知水在 100°C, 101.325kPa 时的 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (可视为常数)， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的恒压摩尔热容分别为： $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 33.58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，液态水在 25°C, 101.325kPa 时的摩尔熵 $S_m = 69.91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(题中气体可视为理想气体)
- (1) 计算 110°C 对应的压力 p^* 及终态温度 T_3 ；
- (2) 计算由始态到终态的 ΔH , ΔS , ΔG ；
- (3) 如上计算的 ΔG 是否可用作判断上述变化进行的方向？简述理由。
- 2、证明题：某真实气体遵循的状态方程 $pV_m = RT + \alpha p$ (式中 α 为常数)，导出该气体

的 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = ?$

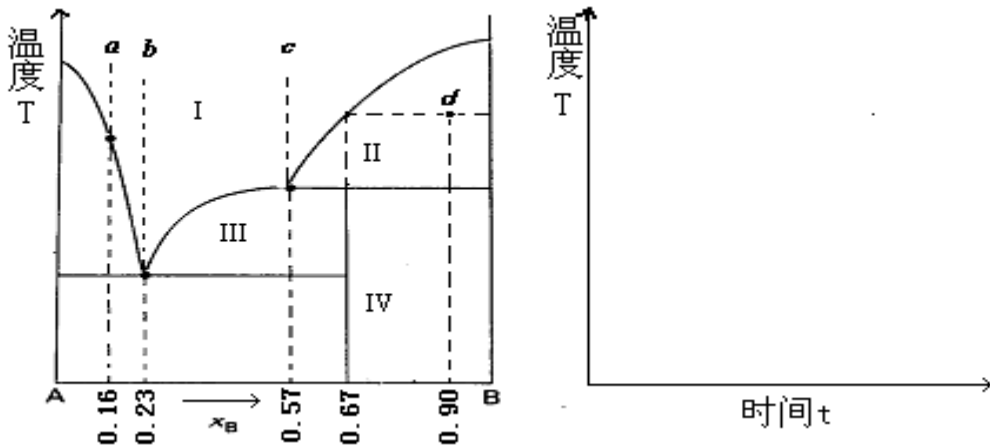
四、平衡综合题

1、某温度条件下，将一定量 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 放入一抽空反应器内反应达平衡。化学反应方程式如下：



- (1) 分析该平衡系统的相数、独立组分数、条件自由度数；
- (2) 若系统的总压为 p ，写出用 p 表示的该反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

2、有二组分凝聚系统的固-液平衡相图如下



- (1) 根据相图完成下表：
- (2) 在相图右侧图上绘出图中 a、b、c 各点的步冷曲线。

区域	P	稳定相态	F
I			
II			
III			
IV			

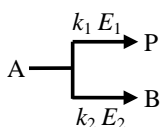
五、电化学综合题

已知电池: $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu(Ac)}_2(b=0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \mid \text{AgAc(s)} \mid \text{Ag(s)}$ 的电动势 E 与 T 的关系可表示为:

$$E / \text{V} = 0.327 + 2.0 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298)$$

- (1) 写出电池反应及电极反应;
- (2) 计算 $T=298 \text{ K}$ 时电池反应的 $\Delta_r G_m$ 及 $\Delta_r H_m$;
- (3) 利用德拜休克尔极限公式{其中 $A=0.509 \text{ (mol}^{-1}\cdot\text{kg)}^{1/2}$ }, 计算 $T=298 \text{ K}$ 时电池的标准电动势 E^\ominus 。

六、动力学综合题

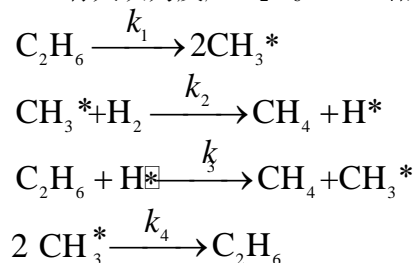


1、已知反应:

的速率常数 $k_1 = a \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, $k_2 = b \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

- (1) 写出以 A 的消耗速率表示的速率方程;
- (2) 反应开始时系统中只有浓度为 c_{A0} 的 A 物质, 计算 A 的转化率为 90% 时, 产物 P 的物质的量的浓度。

2、有人认为反应 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_4$ 的反应机理如下:



其中 k_1 、 k_4 代表 C_2H_6 , k_2 、 k_3 代表 CH_4 的速率常数。试用稳态法导出以 $\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt}$ 表示的速率方程。