

北京工商大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学 共 4 页 第 1 页

(答案必须写在答题纸上, 写在试卷上无效)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 20 分)

1. 两只烧杯各有 1kg 水, 向 A 杯中加入 0.01mol 蔗糖, 向 B 杯中加入 0.01mol NaCl, 待两种溶质完全溶解后, 两只烧杯按同样速度冷却降温, 则有 ()。

- A. A 杯先结冰; B. B 杯先结冰;
C. 两杯同时结冰; D. 不能预测结冰的先后

2. 已知 A 和 B 可形成固体溶液, 在 A 中, 若加入 B 可使 A 的熔点提高, 则当固、液两相平衡时, B 在此固溶体中的含量比 B 在液相中的含量 ()。

- A. 高; B. 低; C. 相等; D. 不能确定

3. 某反应的速率常数 $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 又初始浓度为 0.1 mol/dm^3 , 则该反应的半衰期 $t_{1/2}$ 为 ()。

- A. $\frac{1}{6.93 \times 10^{-2} \times (0.1)^2} \text{ min}$; B. 15 min;
C. 30 min; D. $\frac{1}{4.62 \times 10^{-2} \times 0.1} \text{ min}$

4. 在一支干净的粗细均匀的 U 型玻璃毛细管中注入一滴纯水, 两侧液柱的高度相同, 然后用微量注射器从右侧注入少许正丁酸水溶液, 两侧液柱的高度将是 ()。

- A. 相同; B. 左侧高于右侧;
C. 右侧高于左侧; D. 不能确定

5. 氯化钠溶入水中产生的结果是 ()。

- A. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T < 0$, 正吸附; B. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T > 0$, 负吸附;
C. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T = 0$, 零吸附; D. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T < 0$, 负吸附;

6. 液体在固体表面铺展过程中所涉及的界面变化是 ()。

- A. 增加液体表面和液-固界面, 减少固体表面;
B. 增加固-液界面, 减少固体表面;
C. 减少液体表面和固体表面, 增加固-液界面;
D. 固体表面和固-液界面增加, 液体表面不变

北京工商大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (B)

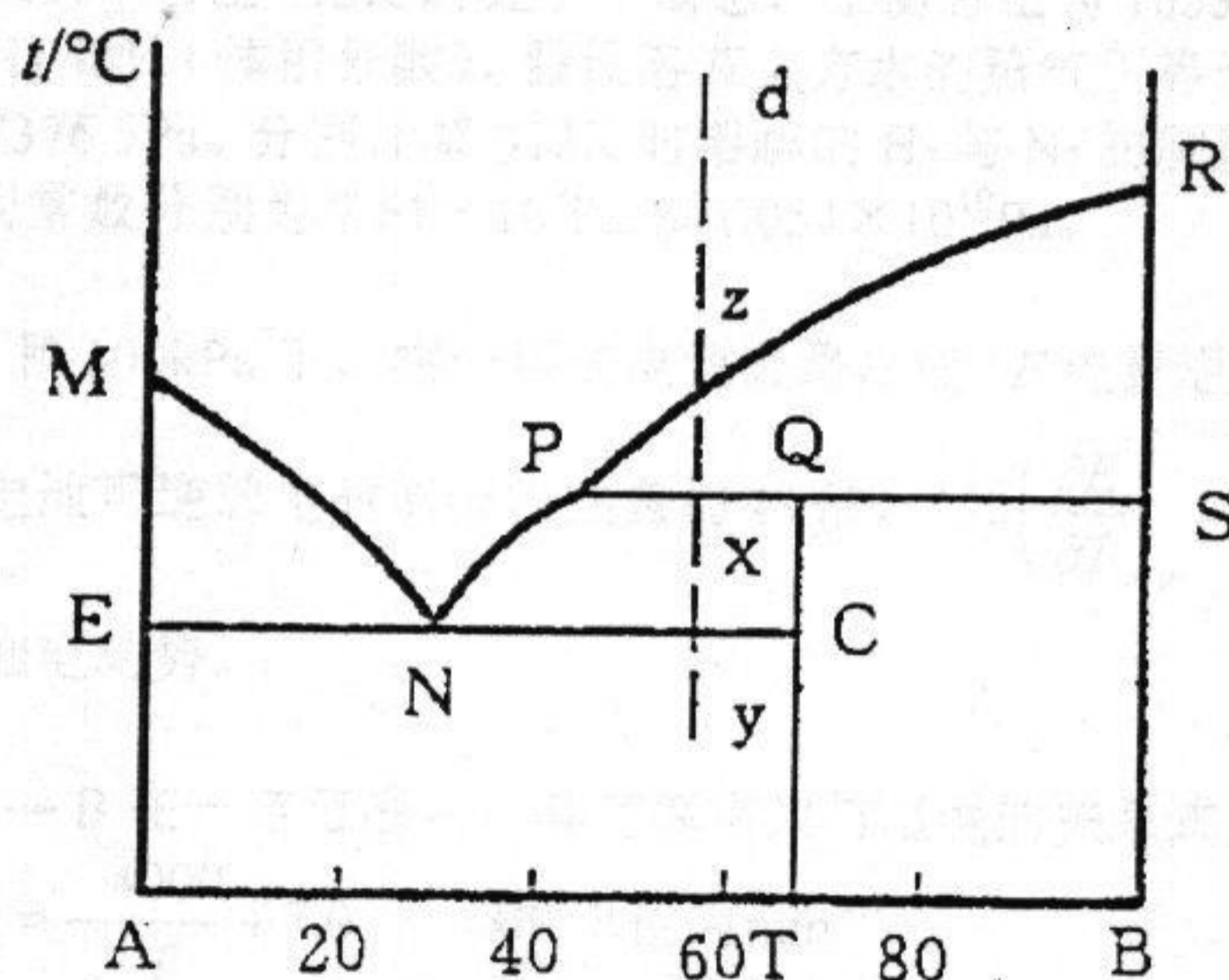
考试科目: 物理化学 共 4 页 第 3 页

(答案必须写在答题纸上, 写在试卷上无效)

7. 已知 25 °C 时, 水的离子积 $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ 、25 °C 时, $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 25 °C 时纯水的摩尔电导率为_____。
8. 铅电极 $\text{Pb}(\text{汞齐})(a=0.1) | \text{Pb}^{2+}(a=1)$ 和 $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+}(a=1)$ 的电极电势分别为 E_1 和 E_2 , 则 E_1 _____ E_2 。
9. 某化合物的分解反应是一级反应, 设反应的活化能 $E = 14.43 \times 10^4 \text{ J/mol}$, 已知 557K 时反应的速率常数 $k_1 = 3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 现要控制此反应在 10min 内转化率达到 90%, 则应控制该反应的温度为_____。
10. 液滴的半径越小, 饱和蒸气压越_____, 液体中的气泡半径越小, 气泡内液体的饱和蒸气压越_____。

三、相图题 (共 10 分)

A 和 B 二组分液固系统相图如图所示。(1) 在图中标出各区域的稳定相; (2) 指出图中三相线及对应的平衡物质; (3) 分别绘出系统由 d 点降温时的步冷曲线。



- 四、是非题 (每小题 1 分, 共 10 分, 你认为正确的画“○”, 错误的画“×”)
1. 所有绝热过程的 Q 为零, ΔS 也必为零。
 2. 在绝热、密闭、坚固的容器中发生化学反应, ΔU 一定为零, ΔH 不一定为零。
 3. 对于理想气体, 不管是恒压过程, 还是恒容过程, 公式 $\Delta H = \int C_p dT$ 都适用。

北京工商大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (B)

考试科目: 物理化学 共 4 页 第 4 页

(答案必须写在答题纸上, 写在试卷上无效)

4. 溶剂遵守拉乌尔定律, 溶质遵守亨利定律的二组分溶液是理想溶液。
5. 可逆电池反应的 ΔH 与反应热 Q 不相等。
6. 温度越高, 电解质溶液的电阻越大。
7. 弯曲液面的附加压力与曲率半径成反比, 与温度无关。
8. 电解质溶液中的正、负离子的迁移数之和等于 1。
9. 使溶胶聚沉所需电解质的浓度, 称为该电解质对溶胶的聚沉值。
10. 液面是曲面时, 表面张力的方向与液面相切。

五、计算题 (每题 18 分, 共 90 分)

1. 1mol 水在 100°C 、 101.325kPa 下气化为水蒸气。再升温降压至 200°C 、 50.66kPa , 求整个过程的 ΔS 。已知在 100°C 、 101.325kPa 时, 水的气化焓为 40.64kJ/mol , 设水蒸气为理想气体, 且它的 $\bar{c}_{p,m} = 34.9\text{J/K}\cdot\text{mol}$ 。
2. 对 1mol 理想气体, 初态为 298.2K , 600kPa , 当反抗恒定外压 $p=100\text{kPa}$ 膨胀至其体积为原来的 6 倍, 压力等于外压时, 试计算过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 和 $\Delta S_{\text{总}}$ 。
3. H_2 和 N_2 与 100g 水在 313K 时处于平衡态, 平衡总压为 105378Pa , 平衡蒸气经干燥后, 含 H_2 40% (体积分数), 假设溶液上方水的蒸气压等于纯水的蒸气压, 即 313K 时为 7376.5Pa 。分别计算 313K 时溶解的 H_2 与 N_2 的质量。已知 313K 时 H_2 和 N_2 的亨利常数分别为 $7.61 \times 10^9\text{Pa}$ 和 $1.054 \times 10^{10}\text{Pa}$ 。
4. 在 298.15K 和 100kPa 下, 将一可逆电池短路, 使 $1F$ 电量通过电池, 此时放出的热量恰为电池可逆放电时所吸收热量的 43 倍, 已知 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1.4 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 求此电池的标准电动势。
5. 已知反应 $\text{C} \rightarrow \text{B}$ 在一定范围内, 其速率常数与温度的关系式为:

$$\lg k = -\frac{4000}{T} + 7.0 \quad (k \text{ 的单位为 } \text{min}^{-1})$$
 - (1) 求反应的活化能和指前因子 A ;
 - (2) 若反应在 30 秒时 C 反应掉 50%, 问反应温度应控制在多少度?
 - (3) 若此反应为可逆反应: $\text{C} \rightleftharpoons \text{B}$ (正逆反应速率常数分别为 k_1 和 k_{-1}), 且正逆反应都是一级, 在某温度时 $k_1 = 10^{-2}\text{min}^{-1}$, 平衡常数 $K = 4$, 如果开始只有 C , 其初始浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 求 30min 后 B 的浓度。