

北京化工大学

2005 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. 选择题、填空题和相图题的答案写在答题纸的指定位置上, 写在试卷上不给分。

一、选择题 (20 分) (答案填在答题纸的指定位置)

1. 当理想气体反抗一恒外压作绝热膨胀时, 则:

A. $\Delta H=0$ B. $\Delta U=0$ C. $\Delta H>0$ D. $\Delta U<0$

2. 从热力学基本关系式可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = (\quad)$

A. $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ C. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ D. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

3. AB 两组分可以形成固溶体, 若在组分 A 中加入 B, 可以使固溶体的熔点提高, 当固-液两相达平衡时, 则组分 B 在此固溶体中的含量必 () 组分 B 在液相中的含量。

A. 大于 B. 小于 C. 等于 D. 不能确定

4. 某固体氧化物的分解反应是吸热反应, 当温度升高时, 固体氧化物的分解压力将:

A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 不能确定

5. 分子的平动、转动和振动的能级间隔可表示为 $\Delta \epsilon_t$ 、 $\Delta \epsilon_r$ 和 $\Delta \epsilon_v$, 第一激发态与基态能记的能量差大小的顺序为:

A. $\Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_r$ B. $\Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_t$
C. $\Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_r$ D. $\Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_v$

6. 某化学反应在一定条件下的平衡转化率为 66%, 当加入合适的催化剂后, 反应速率提高 10 倍, 则其平衡转化率将:

A. 大于 66% B. 小于 66% C. 不变 D. 不能确定

7. 下列分散系统中丁达尔效应最强的是:

A. 空气 B. 蔗糖水溶液 C. 高分子溶液 D. 硅胶溶液

8. 醌-氢醌电极电势与溶液中氢离子的活度有关, 称为氢离子指示电极。实验中测量溶液 pH 值时该电极在一定范围内电极电势较稳定, 稳定范围的 pH 值应是:

A. 大于 8.5 B. 小于 8.5 C. 等于 8.5 D. 没有限定

9. 有二级反应, 在一定温度下反应物消耗 $1/2$ 需时间 10min, 若再消耗 $1/2$ 还需时间为:
 A. 10 min B. 20 min ☒ C. 30 min D. 40 min

10. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为:

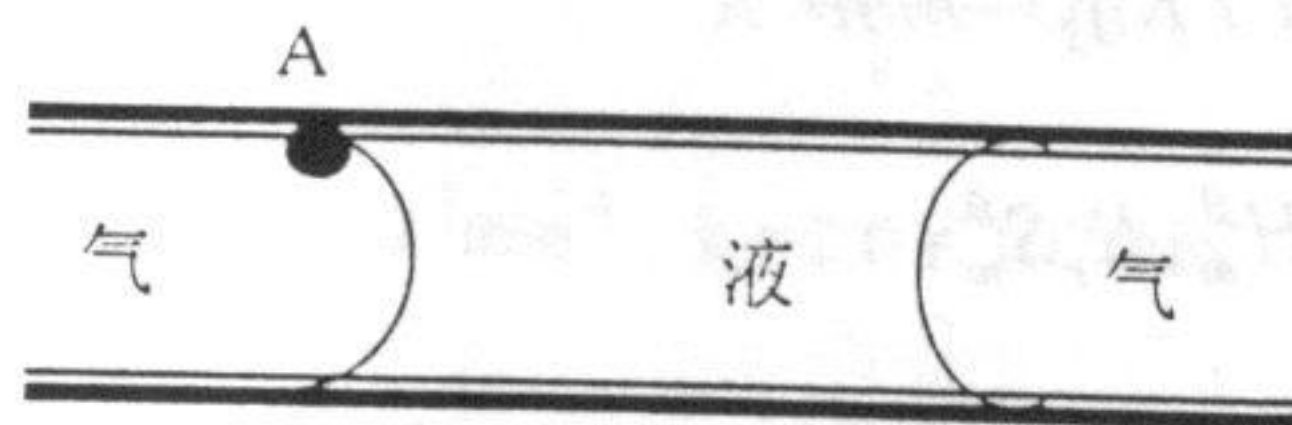
电解质	KNO_3	MgSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
聚沉值/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	50	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为:

- ☒ A. 带负电 B. 带正电 C. 不带点 D. 无法确定

二、填空题 (20 分) (答案填在答题纸的指定位置)

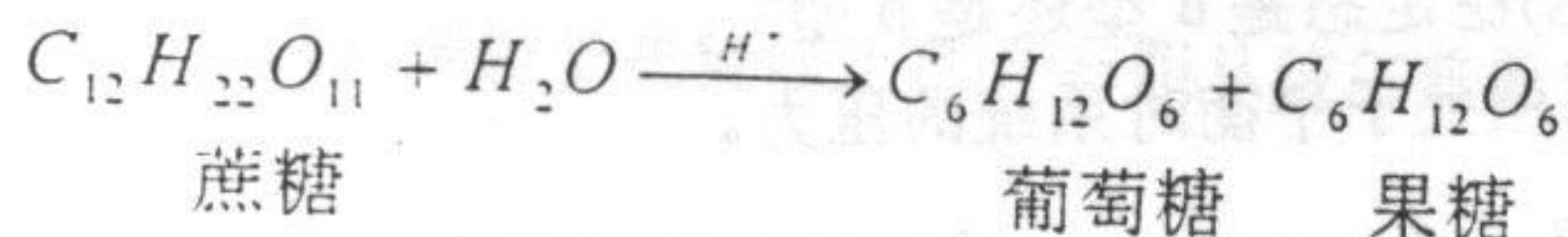
- 1mol 理想气体从 $p_1=0.5\text{MPa}$ 节流膨胀到 $p_2=0.1\text{MPa}$ 时的熵变为 $\Delta S=$ _____。
- 60°C 时, 某液体 A 的饱和蒸汽压是液体 B 饱和蒸汽压的 2 倍。A、B 两液体形成理想液态混合物, 当气液平衡时, 若液相中 A 的摩尔分数为 0.5, 则在气相中 B 的摩尔分数为_____。
- 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为_____; 最大的自由度数为_____; 它们分别是_____变量。
- 已知某气相反应 300°C , 低压下的 $K^\ominus=3.8 \times 10^{-3}$, 当该反应在 300°C , 高压下进行 $K_p^\ominus=$ _____, (已知该反应的 $K_\phi=0.773$)。
- 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的_____。
- 某一级反应每分钟反应物转化掉 6%, 则该反应的速率常速 $k=$ _____。
- 在临界状态下, 由于气液界面_____, 所以液体的表面张力_____。
- 强电解质 MgCl_2 水溶液, 其离子平均活度 a_\pm 与电解质活度 a_B 之间的关系为_____。
- 请在下列图中画出 A 点各界面张力 (s-g, s-l, g-l) 的方向和接触角 θ 。



(画在指定位置答题纸上)

固

10. 在酸性介质中蔗糖水解反应为:



由于蔗糖及其水解产物具有_____性质, 随着水解反应进行, 体系的_____逐渐的由_____变到_____。实验中采用_____ (仪器) 进行测量。

三、(20 分)

25°C条件下, 密闭恒容的容器中有 1mol 葡萄糖 $C_6H_{12}O_6(s)$ 在 $O_2(g)$ 中完全燃烧, 生成同温下的 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 。过程放热 $2808kJ \cdot mol^{-1}$ 。若产生的气体可视为理想气体, 已知 298.15K 下该反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\theta = 182.4 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵:

	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$
$S_m^\theta / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	213.74	69.91	205.14

1. 计算 298K 时 $C_6H_{12}O_6(s)$ 的标准熵 S_m^θ ;
2. 计算 298K 时 $C_6H_{12}O_6(s)$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta$;
3. 计算 298K 时利用上述反应所能得到的最大功 W_{max} 。

四、(10 分)

某气体遵从状态方程 $pV_m = RT + bp$, 且恒容热容 C_V 不随温度变化。

1. 证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$;
2. 导出此气体的绝热可逆过程方程式。

五、(26 分)

有晶形转变过程:



已知上述过程 $\Delta_r G_m^\theta = [4184 - 5.44(T/K)] J \cdot mol^{-1}$

1. 试求某温度下晶形转变过程的 $\Delta_r H_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta$;
2. 计算 $\alpha - H_2S(s, \text{红}) \longrightarrow \beta - H_2S(s, \text{黑})$ 的恒压热容差 $\Delta_r C_{p,m}^\theta$;
3. 试求 $p=100kPa$ 时晶形转变达平衡时的温度;
4. 在 298K, p^\ominus 下 $H_2S(s)$ 稳定态是 α 型还是 β 型?
5. 计算在 525°C 时, 两相处于平衡时系统的压力。

已知: $\rho_{\text{红}}^\alpha = 8.1 g \cdot cm^{-3}, \rho_{\text{黑}}^\beta = 7.7 g \cdot cm^{-3}$ 且不随压力变化。

六、(12 分)

已知 I_2 的下列有关数据:

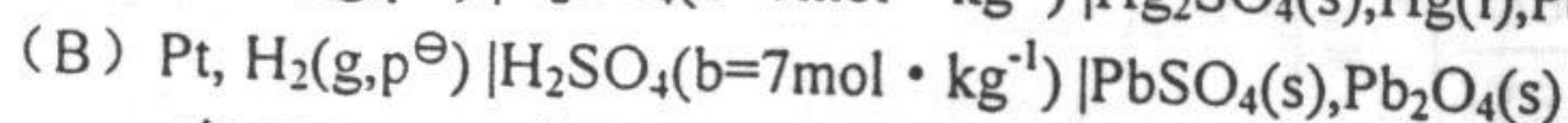
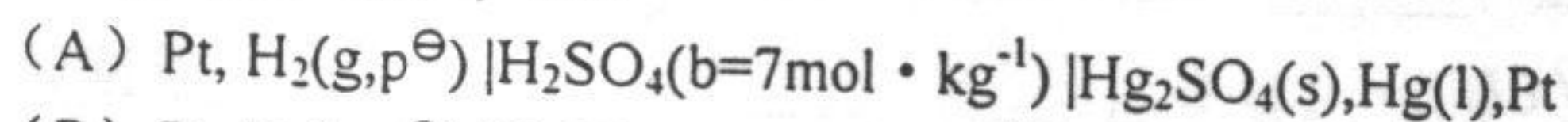
	三相点 O	临界点 C	正常熔点 a	正常沸点 b
T/°C	113	512	114	184
p/kPa	12	11600	100	100

1. 画出 I_2 的示意相图, 在图上标明 O, C, a 和 b 点的位置和各区域的相态; (画在答题纸的指定位置上)
2. 结合示意图完成下表: (填在答题纸的指定表中)

	组分数 C	相数 P	自由度 F
区域			
OC 线			
O 点			

七、(22 分)

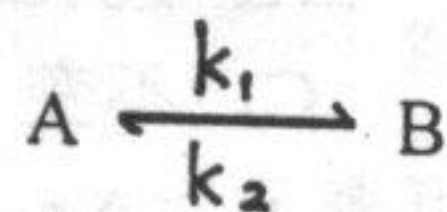
有电池 (A), (B)

在 298.15K 时测得上述电池电动势分别为 $E_A=0.5655V$, $E_B=1.7501V$ 。已知: (A) 和 (B) 电池的标准电动势分别为 $E_A^\ominus = 0.6152V$, $E_B^\ominus = 1.6849V$ 。

1. 写出电池 (A) 和 (B) 的电极反应与电池反应;
2. 计算 298.15K 时 H_2SO_4 水溶液 ($b=7\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 中水的活度。

八、(12 分)

某对行反应机理如下:

在某温度下, 已知 $k_1=8.0 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, $k_2=2.0 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 今由纯 A 开始反应, 试问: A, B 达到相同浓度时的反应时间?

九、(8 分)

有 N 个粒子的某定域子系统, 仅有三个非简并能级 ($\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$), 已知相邻能级间隔值 $\Delta \epsilon$ 等于 100K 时的 kT 值。若粒子在能级上的分布服从玻尔兹曼分布。当温度为 100K 时:

1. 粒子在各能级上与基态能级分布之比 $n_1/n_0, n_2/n_0$ 。
2. 若能量基准定在基态能级, 100K 时粒子的配分函数 q^0 ?
3. 100K 时系统的摩尔热力学能 U_m^0 ?