

10.26 已拍

## 北京化工大学

2007 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。

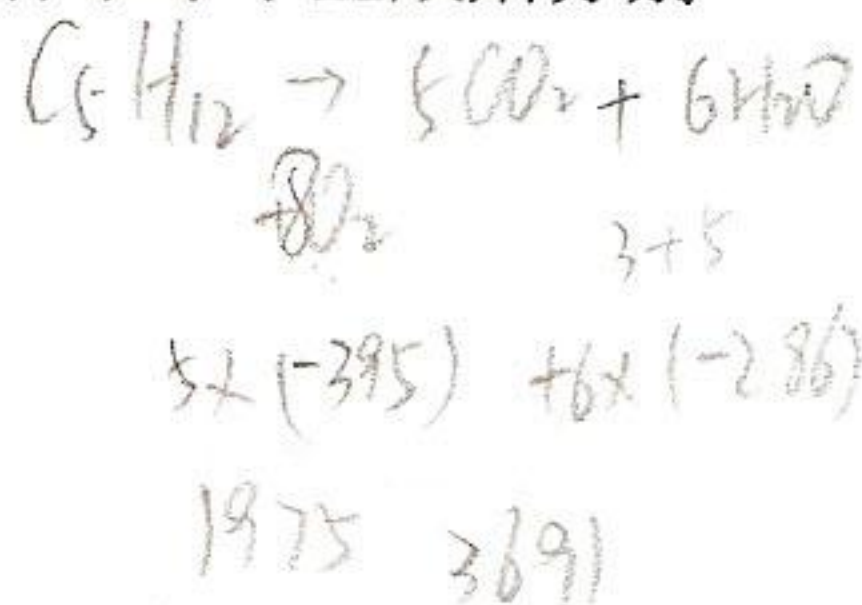
## (30分) 一、选择题

1. 对封闭系统, 当过程的始态和终态确定后, 下列各项中不能确定的值是:

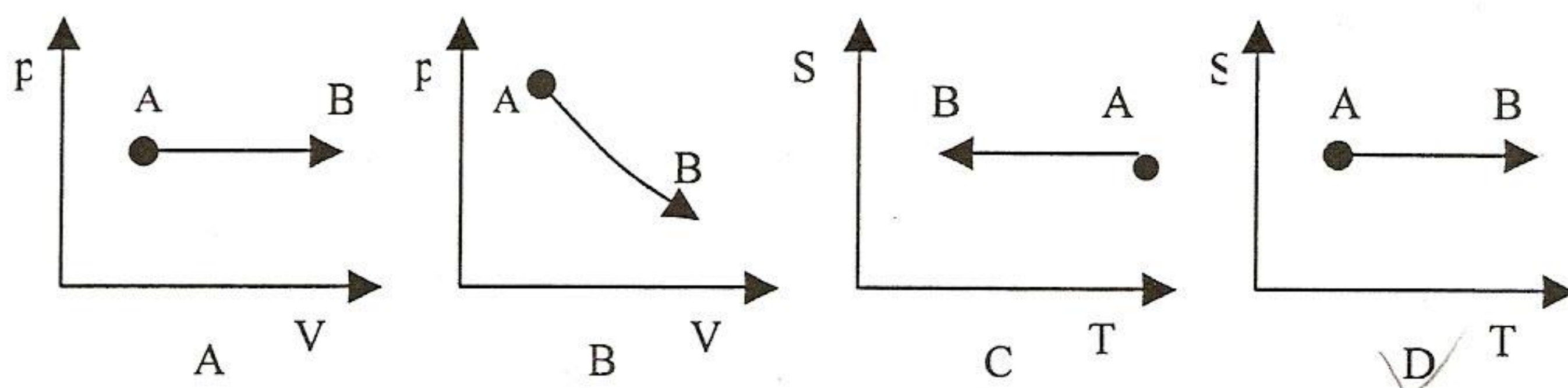
- A.  $Q$       B.  $Q+W$       C.  $W$  (当  $Q=0$  时)      D.  $Q$  (当  $W=0$  时)

2. 戊烷的标准摩尔燃烧焓为  $-3520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓分别为  $-395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则戊烷的标准摩尔生成焓为:

- A.  $2839 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $-171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 C.  $171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $-2839 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 有反应:  $2\text{CuBr}_2(\text{s}) = 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$ 已知 487K 时溴化铜  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  的分解压力为 4.60kPa, 则此温度下上述反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ :

- A. 4.60      B. 460      C. 0.046      D. 0.46

4. 某理想气体经绝热可逆压缩 ( $A \rightarrow B$ ), 下列正确的图形是:5. 有反应:  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  当  $\text{H}_2$  因反应而消耗了 0.50mol 时, 反应进度  $\xi$  为:

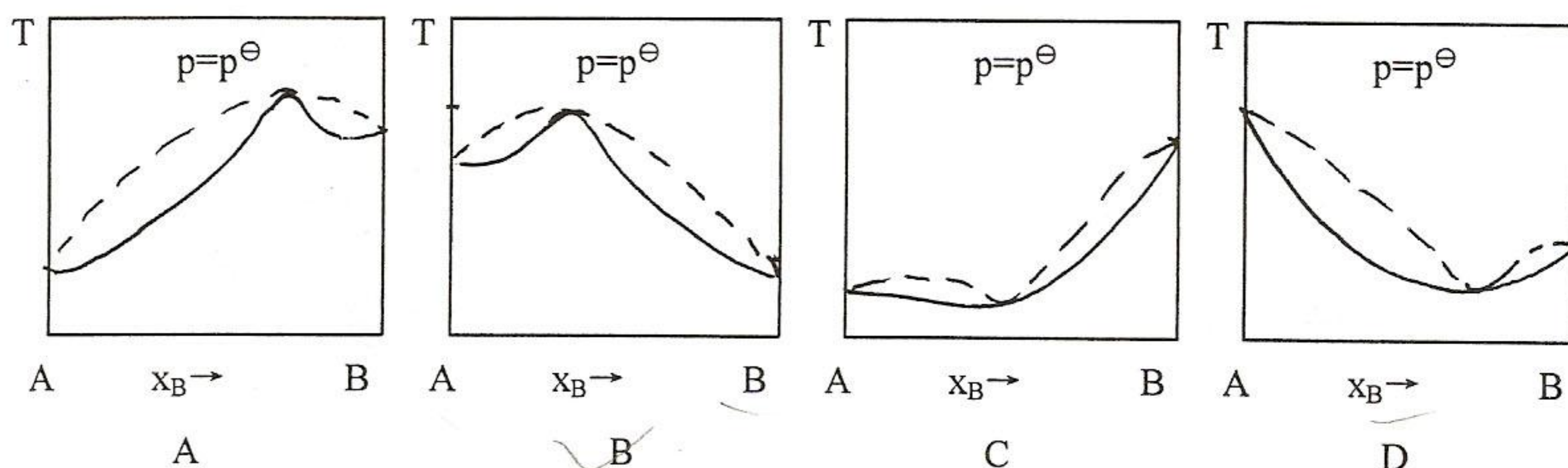
- A. 0.25mol      B. 0.50mol      C. 1.0mol      D. 4.0mol

6. 单组分系统相图中, 固液平衡线的斜率  $\frac{dp}{dT}$  的值应为:

- A. 大于零      B. 不确定      C. 小于零      D. 等于零



7. 温度为  $T$  时,  $A(l)$  和  $B(l)$  的饱和蒸汽压分别为  $25.0\text{kPa}$  和  $40.0\text{kPa}$ 。在该温度下  $A(l)$  和  $B(l)$  完全互溶, 当汽液平衡时, 液相组成  $x_A=0.50$  时, 气相中  $p_A=15.0\text{kPa}$ , 则此二组分系统在常压下的沸点~组成图应是下列中哪一个:



8.  $A_2(g)$  在催化剂上发生分解反应, 某温度下, 测定初始压力和半衰期的数据如下:

$p_{A_2,0}/\text{kPa}$	28.0	14.0	7.0
$t_{1/2}/\text{min}$	2.0	4.0	8.0

则该催化剂反应为:

- A. 零级                      B. 三级                      C. 一级                      D. 二级

9.  $\text{CO}$  与  $\text{N}_2$  的分子质量  $m$  相同, 若忽略  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  分子的振动运动对熵的贡献的差别, 则  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  的标准摩尔熵的大小关系为:

- A.  $S_m^\theta(\text{CO}) > S_m^\theta(\text{N}_2)$                       B.  $S_m^\theta(\text{CO}) < S_m^\theta(\text{N}_2)$   
C.  $S_m^\theta(\text{CO}) = S_m^\theta(\text{N}_2)$                       D. 不确定

10. 在  $298\text{K}$  时, 平面水面上水的饱和蒸汽压为  $3.168\text{kPa}$ , 在相同温度下, 若小水滴半径为  $3\text{nm}$ , 此时, 水的饱和蒸汽压是该温度下平面液体饱和蒸汽压的倍数为:

(已知: 此温度下水的表面张力  $\gamma=0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 水的密度为  $1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

- A. 0.348                      B. 1.417                      C. 3.168                      D. 0.706

11. 温度  $T$  时, 浓度均为  $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是。

- A.  $\text{NaCl}$                       B.  $\text{CaCl}_2$                       C.  $\text{LaCl}_3$                       D. 都相同

12. 由  $2\text{mol A}$  和  $2\text{mol B}$  形成理想液态混合物,  $p_A^*=90\text{kPa}$ ,  $p_B^*=30\text{kPa}$ 。则气相摩尔分数之比  $y_A:y_B$  为:

- A. 8:1                      B. 4:1                      C. 6:1                      D. 3:1

13. 憎液溶胶与大分子溶液主要性质上的区别在于:

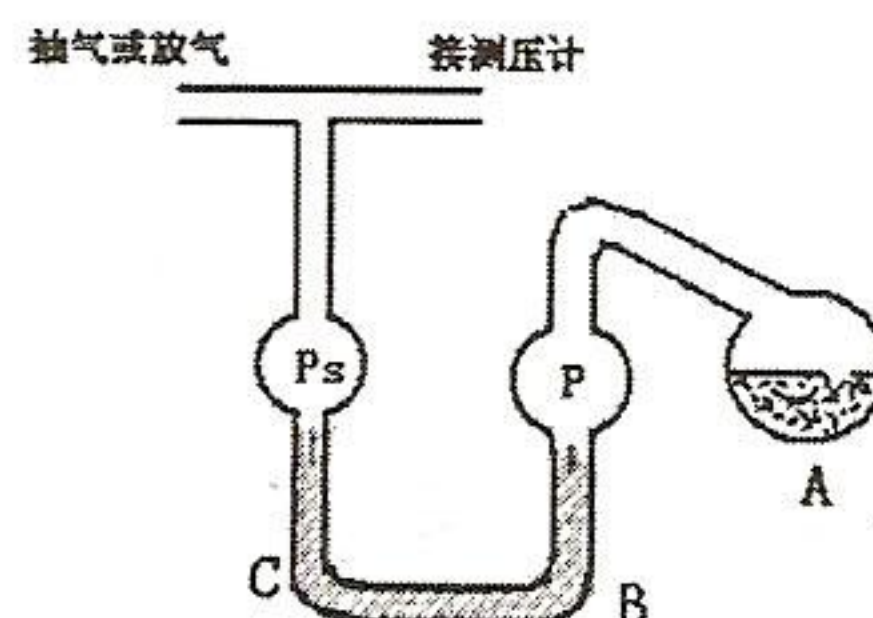


- A. 是热力学上的不稳定系统
- ☒ B. 有渗透压
- C. 扩散慢
- D. 有电泳现象

14. 氨基甲酸铵的分解反应为:



等压计 (示意图见右图) A 管中装入氨基甲酸铵, 将等压计 C 管连接到抽气系统和测压系统, 反应开始要排 A 管上方空气, 然后调节抽气或放气三通阀使 BC 液面持平, 这时测压计测得  $p_s$  即为氨基甲酸铵上方压力  $p$ 。若  $p$  测得值偏大, 说明系统:



- A. 没达到平衡
- B. 空气没排干净
- ☒ C. 两种可能都有
- D. 其他原因

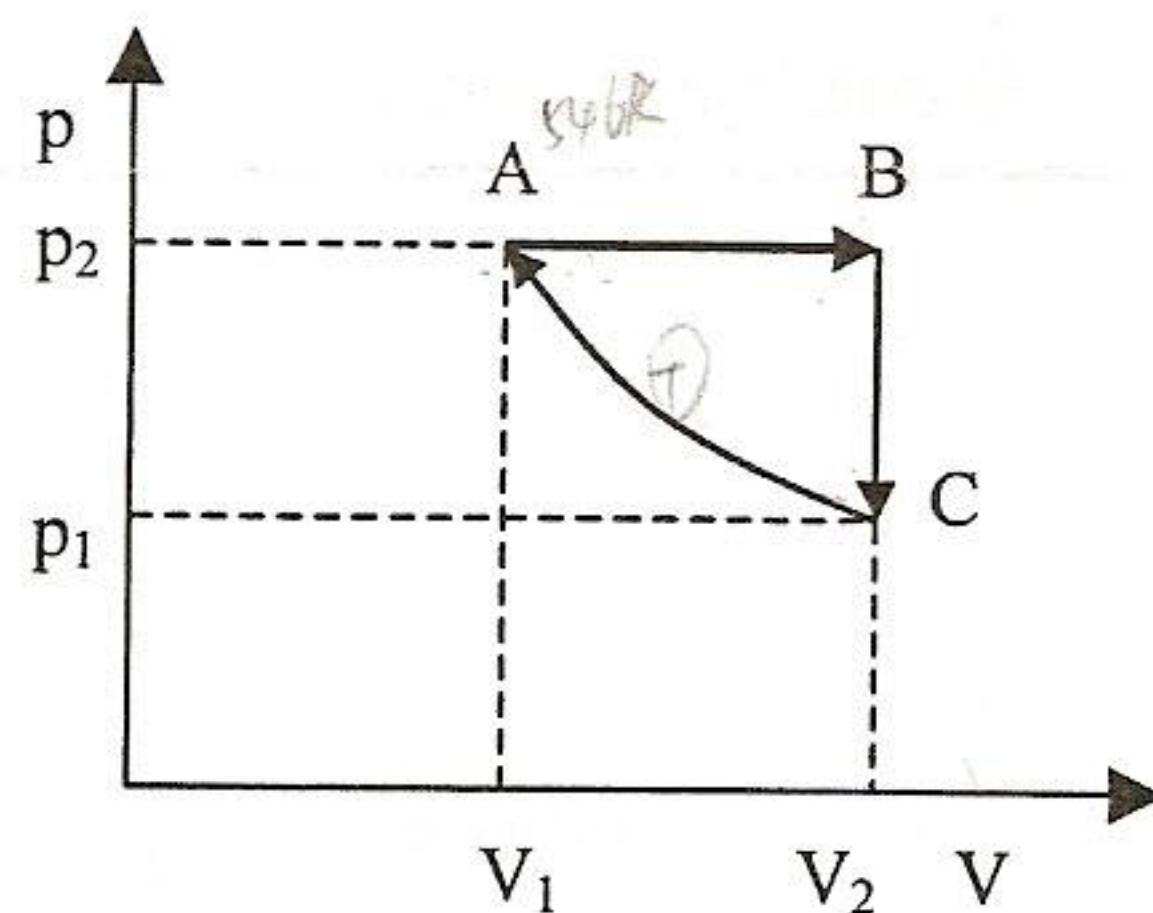
15. 测定蔗糖水解反应速率常数用物理法在线测定浓度, 所用物理仪器是:

- A. 电导仪
- ☒ B. 折光仪
- C. 旋光仪
- D. pH 计

(30分) 二、1mol 单原子理想气体沿 ABCA 经历一个循环过程: 从状态 A 到 B 经历恒压过程, B 到 C 经历恒容过程, C 回到 A 经历恒温可逆过程。

已知:  $T_A = 546\text{K}$ ,  $p_2 = 2p_1$ ,  $V_2 = 2V_1$ 。试求:

- (1) AB 过程的  $Q$ ,  $\Delta S$ ;
- (2) BC 过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ;
- (3) CA 过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ;
- (4)  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  整个循环过程的  $W$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ 。

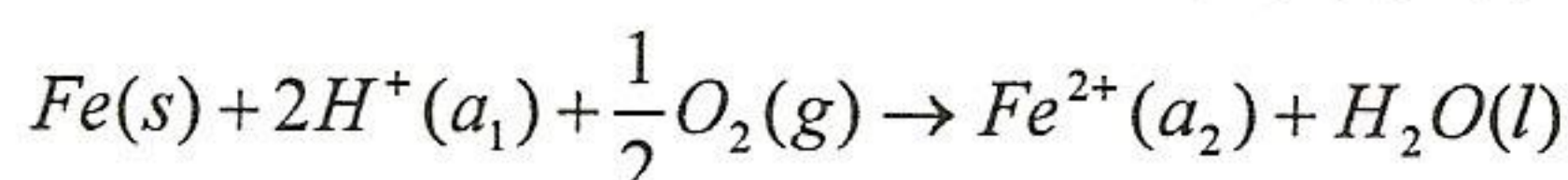


(25分) 三、有反应  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) = \text{CuSO}_4(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$

该反应的标准平衡常数在 298K 和 323K 时分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$ 。

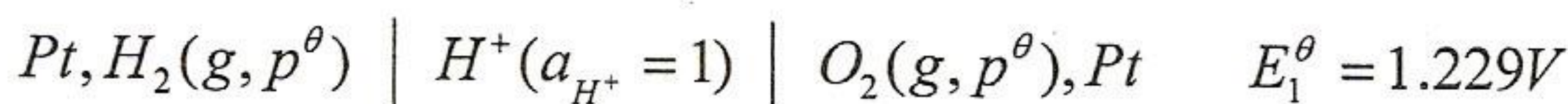
- (1) 求 298K 达平衡时系统的组分数、相数和自由度数;
- (2) 298K 时, 将  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$  暴露在水蒸汽压为  $2 \times 10^3 \text{Pa}$  的空气中, 用计算结果判断是否会发生上述脱水反应?
- (3) 设反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 求 323K 时上述分解反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ ,  $\Delta_r S_m^\theta$  和  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

(25分) 四、暴露在大气中的铁在酸性介质中可能发生腐蚀的化学反应为:





- (1) 试将上述反应设计在电池中进行, 写出电池的图示表示式;  
 (2) 写出该电池的电极反应;  
 (3) 若已知下述电池的标准电动势:



下列标准电极电势可以选用:

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^\theta = -0.440V, \quad E_{Fe^{3+}/Fe}^\theta = -0.036V, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\theta = 0.770V$$

请计算所设计电池的标准电动势  $E_2^\theta$  及电池反应的标准摩尔 Gibbs 函数变  $\Delta_r G_m^\theta$ 。

- (20分)五、反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  正逆向均为一级反应, 已知: 正反应速率常数  $k_1$  和反应平衡常数  $K_C$  与温度的关系分别为:

$$\lg \frac{k_1}{s^{-1}} = -\frac{2000}{T/K} + 4.0$$

$$\lg K_C(\text{平衡常数}) = \frac{2000}{T/K} - 4.0$$

- (1) 计算逆向反应活化能;  
 (2) 当反应初始时: 若  $C_{A,0} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $C_{B,0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算 400K 时反应达平衡时 A 和 B 的浓度  $C_{Ae} = ? C_{Be} = ?$

- (10分)六、试证明: 对纯物质单相封闭系统有:

$$(1) \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

- (2) 利用 (1) 题结论证明, 理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。

- (10分)七、 $Cl_2$  的振动可视为一维简谐振子的振动, (1) 当振动第一激发态的能量等于  $\varepsilon_{v,1} = kT$  时, 求  $Cl_2$  的温度为多少? (已知  $Cl_2$  的振动特征温度  $\Theta_v = 801.3K$ , 式中  $k$  为 Boltzmann 常数) (2) 常温 (300K) 下,  $Cl_2$  分子振动运动处于基态还是激发态。