

# 北京科技大学

## 2006 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 327      试题名称: 物理化学 B      (共 4 页)

适用专业: 应用化学

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 $\phi^s$ 在右上角表示标准态, 例如  $p^s$  表示一个标准大气压 101325 Pa.  $E^s$  表示标准电动势等。

### 一、选择题 (共 11 题 35 分)

1. 6 分

413.15 K 时, 纯  $C_6H_5Cl$  和纯  $C_6H_5Br$  的蒸气压分别为 125.238 kPa 和 66.104 kPa。假定两液体组成理想液体混合物。若有一混合液, 在 413.15 K, 101.325 kPa 下沸腾, 试求该溶液的组成以及在此情况下液面上蒸气的组成。

2. 5 分

25°C, 将含有  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的水溶液与 Fe 粉一起振荡, 使其达平衡, 求出  $K = [Fe^{2+}]^3/[Fe^{3+}]^2 = 8.98 \times 10^{40}$ , 其  $\phi^s(Fe^{2+}/Fe) = -0.4402$  V, 则下列答案正确的是: ( )

- (A)  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771$  V,  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe) = 0.3308$  V  
(B)  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 1.6514$  V,  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe) = 0.8439$  V  
(C)  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771$  V,  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe) = -0.0365$  V  
(D)  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0.0185$  V,  $\phi^s(Fe^{3+}/Fe) = -0.4585$  V

3. 5 分

已知:  $C_2H_6(g, 25^\circ C) + (7/2)O_2(g, 25^\circ C) = 2CO_2(g, 25^\circ C) + 3H_2O(g, 25^\circ C)$

$$\Delta_r U_m = -1099 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,m}/J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}: C_2H_6 \ 33.47; H_2O \ 25.94; O_2 \ 20.08; CO_2 \ 23.85$$

若反应物的初始温度为 25°C, 当 0.1 mol 乙烷与 1 mol  $O_2$  在完全绝热的弹式量热计中爆炸后的最高温度应为多少 ( $C_V$  与  $T$  无关)。 ( )

- (A) 341 K      (B) 4566 K  
(C) 4591 K      (D) 4318 K

4. 5 分

$Fe(s)$ 、 $FeO(s)$ 、 $Fe_3O_4(s)$  与  $CO(g)$ 、 $CO_2(g)$  达到平衡时, 其独立化学平衡数  $R$ 、组分数  $C$  和自由度数  $f$  分别为: ( )

- (A)  $R = 3$ ;  $C = 2$ ;  $f = 0$   
(B)  $R = 4$ ;  $C = 1$ ;  $f = -1$   
(C)  $R = 1$ ;  $C = 4$ ;  $f = 2$   
(D)  $R = 2$ ;  $C = 3$ ;  $f = 1$

5. 2 分

压力为  $10^6$  Pa 的  $2 \text{ m}^3$  范德华气体进行绝热自由膨胀, 直至体系压力达到  $5 \times 10^5$  Pa 时为止。此变化中, 该气体做功为多少? ( )

- (A)  $2 \times 10^6$  J      (B)  $10^6$  J  
(C)  $10^5$  J      (D) 0 J

6. 2 分

$CuSO_4$  与水可生成  $CuSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  三种水合物, 则在一定温度下与水蒸气平衡的含水盐最多为: ( )

- (A) 3 种      (B) 2 种      (C) 1 种      (D) 不可能有共存的含水盐



7. 2 分

对于理想气体的内能有下述四种理解:

- (1) 状态一定, 内能也一定
- (2) 对应于某一状态的内能是可以直接测定的
- (3) 对应于某一状态, 内能只有一个数值, 不可能有两个或两个以上的数值
- (4) 状态改变时, 内能一定跟着改变

其中正确的是:

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

8. 2 分

将某理想气体从温度  $T_1$  加热到  $T_2$ 。若此变化为非恒压过程, 则其焓变  $\Delta H$  应为何值?

- (A)  $\Delta H=0$  (B)  $\Delta H=C_p(T_2-T_1)$
- (C)  $\Delta H$  不存在 (D)  $\Delta H$  等于其它值

9. 2 分

描述固体对气体吸附的 BET 公式是在 Langmuir 理论的基础上发展而得的, 它与 Langmuir 理论的最主要区别是认为:

- (A) 吸附是多分子层的
- (B) 吸附是单分子层的
- (C) 吸附作用是动态平衡
- (D) 固体的表面是均匀的

10. 2 分

298 K,  $p^\ominus$  下, 苯和甲苯形成理想液体混合物, 第一份溶液体积为  $2 \text{ dm}^3$ , 苯的摩尔分数为 0.25, 苯的化学势为  $\mu_1$ , 第二份溶液的体积为  $1 \text{ dm}^3$ , 苯的摩尔分数为 0.5, 化学势为  $\mu_2$ , 则:

- (A)  $\mu_1 > \mu_2$  (B)  $\mu_1 < \mu_2$
- (C)  $\mu_1 = \mu_2$  (D) 不确定

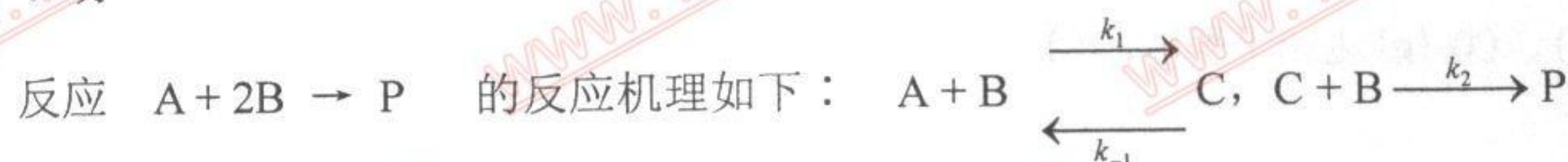
11. 2 分

固体六氟化铀的蒸气压  $p$  与  $T$  的关系为  $\lg(p/\text{Pa}) = 10.65 - 2560/(T/\text{K})$ , 则其平均升华热为:

- (A)  $2.128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $49.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (C)  $9.242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D)  $10.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

二、填空题 (共 11 题 35 分)

12. 5 分



其中 A, B 为反应物, P 为产物, C 为高活性中间物, 则:

 $dc_p/dt =$  \_\_\_\_\_, 在 \_\_\_\_\_ 条件下, 总反应表现为二级。

13. 5 分

100°C 时, 100 g 水中含有 35.4 g NaCl 的溶液上方蒸气压为 78 020.25 Pa。则溶液中水的活度为 \_\_\_\_\_。水的活度系数为 \_\_\_\_\_。(已知  $M(\text{NaCl})=58.44$ )

14. 5 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  $K_{sp}$  应设计的电池为 \_\_\_\_\_ $K_{sp} =$  \_\_\_\_\_。



15. 3 分

某反应物的转化率分别达到 50%, 75%, 87.5% 所需时间分别为  $t_{\frac{1}{2}}$ ,  $2t_{\frac{1}{2}}$ ,  $3t_{\frac{1}{2}}$ , 则反应对此物质的级数为 \_\_\_\_\_。

16. 3 分

一定体积的水, 当聚成一个大水球或分散成许多水滴时, 同温度下, 两种状态相比, 以下性质保持不变的有: ( )

- (A) 表面能
- (B) 表面张力
- (C) 比表面
- (D) 液面下的附加压力

17. 3 分

当溶液中组分采用不同标准态时, 其化学势的值\_\_\_\_\_, 活度值\_\_\_\_\_, 活度系数值\_\_\_\_\_。(填相同和不同)

18. 2 分

10 mol 单原子理想气体, 在恒外压  $0.987p^\ominus$  下由 400 K,  $2p^\ominus$  等温膨胀至  $0.987p^\ominus$ , 物体对环境做功 \_\_\_\_\_ kJ。

19. 2 分

$N_2(g)$ ,  $O_2(g)$  体系中加入一种固体催化剂, 可生成几种气态氮的氧化物, 则体系的自由度为\_\_\_\_\_。

20. 4 分

阿仑尼乌斯公式  $k = A \exp(-E_a / RT)$  中的  $E_a$ , 称之为\_\_\_\_\_。  
 $E_a$  是一个与\_\_\_\_\_常数。

21. 2 分

$T = 298 \text{ K}$  时, 水-空气表面张力  $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  
 $(\partial \gamma / \partial T)_{p,A} = -1.57 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在  $T$ ,  $p^\ominus$  时, 可逆地增加  $2 \text{ cm}^2$  表面, 对体系所作的功  $W =$ \_\_\_\_\_, 熵变  $\Delta S =$ \_\_\_\_\_。

22. 1 分

零级反应肯定\_\_\_\_\_基元反应。(填是或不是)

三、计算题 (共 5 题 50 分)

23. 15 分

某气体状态方程为  $pV = n(RT + Bp)$ , 始态为  $p_1 T_1$ , 该气体经绝热真空膨胀后终态压力为  $p_2$ , 试求该过程的  $Q$ ,  $W$  及气体的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ 。

24. 10 分

在  $298 \text{ K}$ ,  $p^\ominus$  压力下, 以惰性电极电解含有  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.05 \text{ mol kg}^{-1})$  和  $\text{CuSO}_4(0.05 \text{ mol kg}^{-1})$  的水溶液, 若电解过程不断搅拌, 并且超电势可以忽略不计, 离子活度可近似用浓度代替, 已知  $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ,  $\phi^\ominus(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1.229 \text{ V}$ 。

- (1) 计算使铜析出时所需最小外加电压
- (2) 当电解进行到  $\text{Cu}^{2+}$  浓度降为原来浓度的 1% 时, 外加电压是多少?

25. 9 分

已知  $298 \text{ K}$  时  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiCl}$  的无限稀释摩尔电导率( $\Lambda_m^\infty$ )和氢离子无限稀释的摩尔电导率( $\lambda_m^\infty$ )分别为  $117 \times 10^{-4}$ ,  $115 \times 10^{-4}$  和  $350 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而无限稀释  $\text{LiCl}$  溶液中,  $\text{Li}^+$  的迁移数为 0.34, 计算:

- (a)  $\text{HI}$  的  $\Lambda_m^\infty(\text{HI})$ ;
- (b)  $\text{HI}$  溶液中氢离子的迁移数  $t_+$ ;
- (c)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiI}$  和  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiCl}$  混合溶液的电导率  $k$ 。(忽略溶液的非理想性或不完全解离的校正问题)。



26. 8 分

对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ , 起始浓度为  $c_{A,0}$ , 且  $c_{B,0}=0$ , 此时初始速率为每分钟消耗 A 0.20%, 平衡时有 80% 的 A 转化为 B, 求  $k_1, k_2$ 。

27. 8 分

某一大分子分散体系, 其不同摩尔质量的组成可描述如下:

$n_i/\text{mol}$	0.10	0.20	0.40	0.20	0.10
$M_i/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80

试计算该体系的数均( $\bar{M}_n$ ), 质均( $\bar{M}_w$ )。

四、问答题 (共 4 题 25 分)

28. 10 分

甲醇脱氢反应如下:  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 试求此反应在  $700^\circ\text{C}$  时的  $K_p^s$ 。已知各物质的热容表达式为:

$$C_{p,m}^s(\text{甲醇}) = \{20.42 + 103.68 \times 10^{-3} T/\text{K} + 24.64 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^s(\text{甲醛}) = \{18.83 + 58.58 \times 10^{-3} T/\text{K} - 15.61 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^s(\text{H}_2) = \{29.08 - 0.837 \times 10^{-3} T/\text{K} + 2.01 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

	$\Delta_f H_m^s(298 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^s(298 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
甲醛	-115.90	-110.04
甲醇	-201.17	-161.88

29. 5 分

摩尔电导率的定义式为:  $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ , 试问对弱电解质,  $c$  应用总计量浓度, 还是解离部分的浓度?

30. 5 分

在碱性溶液中, 用 HCHO 还原  $\text{HAuCl}_4$  以制备金溶胶, 反应可表示为:



此处  $\text{NaAuO}_2$  是稳定剂, 试写出胶团结构式。并标出胶核、胶粒和胶团。

31. 5 分

液体的表面张力愈大, 则在该液的弯曲液面上产生的附加压力愈大。这种说法对吗? 为什么?

五 证明题 (共 1 题, 5 分)

32. 5 分

试证明, 相同反应级数的平行反应:

$$E_a = \frac{\sum_i k_i E_i}{\sum_i k_i}$$