

22. 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

四、问答题 (共 3 题 15 分)

23. 5 分

当光线射入分散体系时会发生什么情况?

24. 5 分

胶体是热力学的不稳定体系, 但它能在相当长的时间里稳定存在, 试解释原因。

25. 5 分

元素 X 存在有 I, II, III 三种晶型, 在其三相点 O 附近, 摩尔熵的关系为  $S_m(\text{II}) > S_m(\text{III}) > S_m(\text{I})$ , 摩尔体积的关系为  $V_m(\text{III}) > V_m(\text{I}) > V_m(\text{II})$ , 试用  $p$ - $T$  图画出三相点周围的三条两相平衡曲线 (要求各曲线的方向基本正确), 并标出三个区域。

五、证明题 (共 2 题 15 分)

26. 10 分

对同样的反应物, 常遇到一些平行的一级反应竞争发生, 因为从热力学上看来, 很多种产物都是可能产生的。试证明对于反应:



即使  $k_1$  和  $k_2$  的值不同, B 和 C 的半衰期却表现为相同的。

27. 5 分

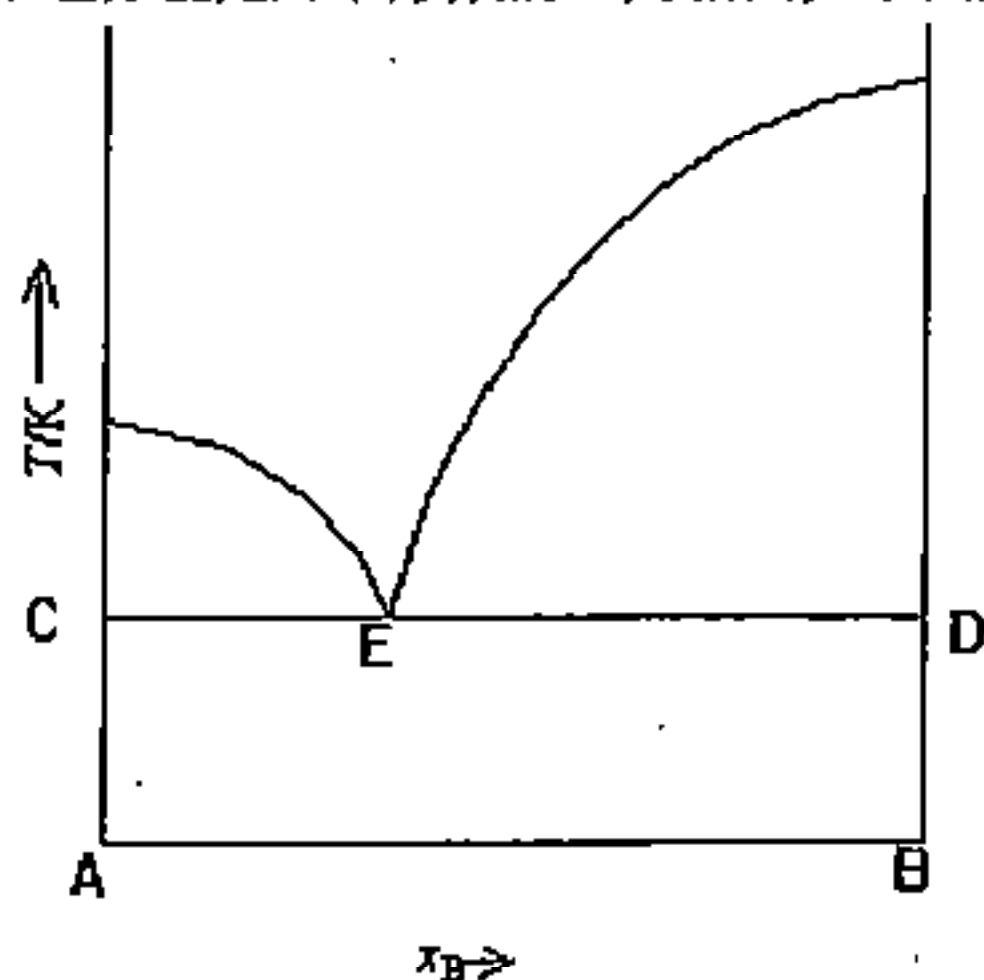
对理想液体混合物, 试证明:

(a)  $(\partial \Delta_{\text{mix}} G / \partial T)_T < 0$

(b)  $\{[\partial(\Delta_{\text{mix}} G_m / T)] / \partial T\}_p = 0$

14.5 分

A, B 两个组分在定压下形成的二元相图如下图所示。



三相平衡时, 体系的自由度  $f = \underline{\hspace{2cm}}$ 。但是, 此时物系点都可以变化, 而不至于导致新相产生和旧相消失, 这与自由度数目并不矛盾, 因为,  $\underline{\hspace{2cm}}$

计算题 (共 8 题 80 分)

1. (10 分)

25°C 时,  $\text{TiCl}_3$  在纯水中的溶解度为  $1.607 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$  溶液中的溶解度是  $3.95 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 其活度积是  $2.022 \times 10^{-4}$ , 试求在不含  $\text{NaCl}$  和含有  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$  的  $\text{TiCl}_3$  饱和溶液中离子平均活度系数。

2. (10 分) 裂解制乙烯反应



在 151.988 kPa 压力下, 标准平衡常数  $K_p^\ominus = 0.898$ , 反应开始前体系中只有 2 mol 乙烷,

(1) 求反应达平衡时的反应进度;

(2) 求乙烷的最大产率;

(3) 求平衡混合物中各气体的物质的量分数。

3. (10 分) 热分解反应,  $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$  是一级反应, 一定量  $\text{ClCOOCCl}_3$  迅速引入一个温度恒定的容器中, 经 454 s, 测得压力 2.475 kPa, 经过极长时间后压力为 4.000 kPa, 此实验在 578 K 时重复, 经 26.5 s 后, 测得压力 2.838 kPa, 求此分解反应活化能  $E_a$ 。

4. (10 分) 葡萄糖溶液的渗透压在 310 K 时为 729.54 kPa, 葡萄糖等渗液的质量浓度应该为多少?

已知葡萄糖的摩尔质量为  $0.174 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 葡萄糖液密度为  $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

5. (10 分) 在 373.15 K, 标准压力  $P^\ominus$  下, 沸点温度的压力系数可用下式表示:

$$\frac{d \ln P}{dT} = 173616 (\text{K} \cdot \text{Pa}^{-1})$$

求 373.15 K 的汽化焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 。

6. (10 分) 在 298 K 时, 苯的表面张力为  $0.0280 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度为  $875 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 求液柱上升 2 cm 的毛细管最大半径是多少?

7. (10 分)

已知  $\text{CO}_2$  的焦耳-汤姆孙系数  $\mu_{J-T} = 1.07 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  的  $C_{p,m} = 36.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在 298 K 时将 50g  $\text{CO}_2$  由 101.325 kPa 等温压缩到 1013.25 kPa 时的  $\Delta H$ 。  $\text{CO}_2$  的摩尔分子量为 44g/mol。

5. 2 分

在电泳实验中, 观察到分散相向阳极移动, 表明: ( )

- (A) 胶粒带正电  
 (B) 胶粒带负电  
 (C) 电动电位相对于溶液本体为正  
 (D) Stern 面处电位相对溶液本体为正

6. 2 分

理想气体经绝热可逆膨胀至一定的终态, 该过程中体系的熵变  $\Delta S_{\text{体}}$  及环境的熵变  $\Delta S_{\text{环}}$  应为: ( )

- (A)  $\Delta S_{\text{体}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} < 0$  (B)  $\Delta S_{\text{体}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} > 0$   
 (C)  $\Delta S_{\text{体}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} = 0$  (D)  $\Delta S_{\text{体}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} = 0$

7. 2 分

在  $0^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  的范围内, 液态水的蒸气压  $p$  与  $T$  的关系为:  $\lg(p/\text{Pa}) = -2265/T + 11.101$ , 某高原地区的气压只有 59995 Pa, 则该地区水的沸点为: ( )

- (A) 358.2 K (B) 85.2 K  
 (C) 358.2  $^\circ\text{C}$  (D) 373 K

8. 2 分

有一容器四壁导热, 上部有一可移动的活塞, 在该容器中同时放入锌块和盐酸, 发生化学反应后活塞将上移一定距离, 若以锌和盐酸为体系则: ( )

- (A)  $Q < 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta_r U < 0$   
 (B)  $Q = 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta_r U < 0$   
 (C)  $Q < 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta_r U = 0$   
 (D)  $Q < 0$ ,  $W > 0$ ,  $\Delta_r U < 0$

9. 2 分

一恒压反应体系, 若产物与反应物的  $\Delta C_p > 0$ , 则此反应 ( )

- (A) 吸热 (B) 放热  
 (C) 无热效应 (D) 吸放热不能肯定

10. 2 分

理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则其终态的温度、体积和体系的焓变必定是: ( )

- (A)  $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$   
 (B)  $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$   
 (C)  $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} < \Delta H_{\text{不可逆}}$   
 (D)  $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}$ ,  $V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}$ ,  $\Delta H_{\text{可逆}} > \Delta H_{\text{不可逆}}$

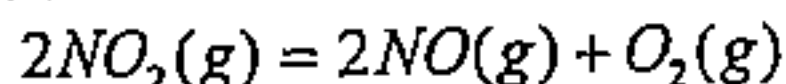
## 二、填空题 (共 4 题 20 分)

11. 6 分

在恒温恒压且有非体积功存在的情况下, 则可用\_\_\_\_\_来判别过程是否可逆, 即在不可逆情况下, 外界对体系所做的\_\_\_\_\_大于体系\_\_\_\_\_的增量。

12. 4 分

对于下面的反应



如果对体系增加压力, 则反应向\_\_\_\_\_移动, 如果对体系加入惰性气体, 则反应向\_\_\_\_\_移动。(填左或右)

13. 5 分

一绝热容器分成两部分, 分别盛温度、压力相同的 2 mol  $\text{O}_2$ , 3 mol  $\text{N}_2$  (均为理想气体), 抽去隔板, 使两气体混合达平衡, 请计算体系熵的变化=\_\_\_\_\_。



# 北京科技大学

## 2007 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 627 试题名称: 物理化学 B (共 4 页)

适用专业: 分析化学、无机化学、有机化学、物理化学

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<sup>s</sup>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 10 题 20 分)

#### 1. 2 分

关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是: ( )

- (A) 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零
- (B) 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量
- (C) 除偏摩尔吉布斯自由能外, 其他偏摩尔量都不等于化学势
- (D) 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式

#### 2. 2 分

在理想气体的  $S-T$  图上, 任一条恒容线与任一条恒压线的斜率之比, 在恒温时所代表的含义是: ( )

- (A)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=0$
- (B)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=\infty$
- (C)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_P/C_V$
- (D)  $(\partial S/\partial T)_V/(\partial S/\partial T)_P=C_V/C_P$

#### 3. 2 分

以下诸因素中, 哪一个因素是乳状液呈油/水型或水/油型的主要因素? ( )

- (A) 乳化剂的性质
- (B) 两种液体的互溶程度
- (C) 两种液体的相对体积
- (D) 温度

#### 4. 2 分

下图为某气体的  $p-V$  图。图中为恒温可逆变化, 对外做功为  $W_{AB}$ ;  $A \rightarrow C$  为绝热可逆变化, 对外做功为  $W_{AC}$ ;  $A \rightarrow D$  为多方不可逆变化, 对外做功为  $W_{AD}$ 。B, D, C 态的体积相等。问下述关系哪个正确? ( )

- (A)  $W_{AB} > W_{AC}$
- (B)  $W_{AD} > W_{AC}$
- (C)  $W_{AB} > W_{AD}$
- (D)  $W_{AC} > W_{AD}$

