

北京化工大学  
攻读硕士学位研究生入学考试  
物理化学(样题) (满分 150 分)

注意事项

1. 答案必须写在答题纸上, 写在试卷上均不计成绩。
2. 回答选择题、作图题及表格题请写在答题纸的规定位置上, 写在试卷上均不计成绩。
3. 答题时可不抄题, 但必须写清楚题号。
4. 答题必须用蓝、黑墨水笔或圆珠笔, 用红色或铅笔均不计成绩, 作图题用铅笔画图。
5.  $p^\ominus=100\text{kPa}\approx 101.325\text{kPa}$ 。

一、选择题 (50 分)

1. 1mol 理想气体经恒温膨胀、恒容加热和恒压冷却三步完成一个循环回到始态, 此过程气体吸热 20.0kJ。则该过程的  $W$  :

A. = 20.0kJ ;      B. < 20.0kJ ;      C. >20.0kJ ;      D. 等于其它值。

2. 若要通过节流膨胀达到制冷的目的, 则焦耳-汤姆生系数为:

A.  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$       B.  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$

C.  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$       D. 与  $\mu_{J-T}$  取值无关

3. 若某化学反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 则该反应的  $\Delta_r H_m$  与温度的关系为:

A. 随温度增加而增加;      B. 随温度增加而减少;  
C. 与温度变化无关;      D. 与温度变化无规律。

4. 1mol 理想气体经过一个恒温不可逆压缩过程, 则该过程:

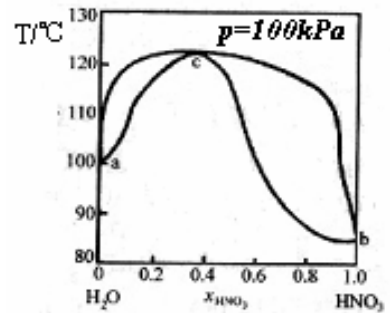
A.  $\Delta G > \Delta A$       B.  $\Delta G = \Delta A$       C.  $\Delta G < \Delta A$       D. 无法比较

5. 在 298K 时已知气相反应  $2A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g)$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为  $-514.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则发生 1mol 反应的  $\Delta A^\ominus$ :

A.  $\Delta A^\ominus = -514.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       B.  $\Delta A^\ominus = 0$   
C.  $\Delta A^\ominus > -514.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       D.  $\Delta A^\ominus < -514.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



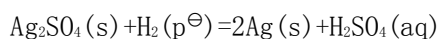
- A. 恒温恒压      B. 恒温恒容      C. 任意条件      D. 绝热恒压
14. 如图所示：将含有  $\text{HNO}_3$  为 70%（摩尔百分数）的硝酸用高效精馏塔进行精馏时，塔顶及塔釜分别得到：



- A. 塔顶：恒沸混合物，塔釜：纯  $\text{HNO}_3$ ；
- B. 塔顶：纯  $\text{HNO}_3$ ，塔釜：纯水；
- C. 塔顶：纯  $\text{HNO}_3$ ，塔釜：恒沸混合物；
- D. 塔顶：纯水，塔釜：恒沸混合物。
15. 1mol 某双原子分子理想气体在 300K 等温膨胀时：
- A.  $q_{tr}$ 、 $q_R$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均不变；      B.  $q_{tr}$  变化， $q_R$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均不变；
- C.  $q_R$  不变， $q_{tr}$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均变；      D.  $q_{tr}$ 、 $q_R$ 、 $q_v$ 、 $q_e$  与  $q_n$  均变化。
16. 刚性转子的转动量子数为  $J$  时，其转动能级简并度数为：
- A.  $J$       B.  $J(J+1)$       C.  $2J+1$       D. 非简并能级
17. 在吸附过程中，以下热力学量的变化正确的是：
- A.  $\Delta G < 0$ ， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H < 0$ ；      B.  $\Delta G > 0$ ， $\Delta S > 0$ ， $\Delta H > 0$ ；
- C.  $\Delta G < 0$ ， $\Delta S > 0$ ， $\Delta H > 0$ ；      D.  $\Delta G > 0$ ， $\Delta S < 0$ ， $\Delta H < 0$ 。
18. 浓度为  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{A}_2\text{B}$  电解质溶液的离子强度为
- A.  $0.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       B.  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       C.  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$       D.  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
19. 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
20. 下列电极 298K 时其标准电极电势为：

电极	$E^\ominus/\text{V}$
1. $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0.522
2. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.340
3. $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0.158

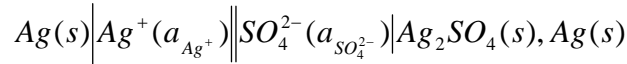
- 电池反应： $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  在 298K 的标准平衡常数  $K_a^\ominus$  为：
- A.  $1.8 \times 10^{-6}$       B.  $6.96 \times 10^{-7}$       C.  $8.34 \times 10^{-4}$       D. 以上都不对
21. 298K 和  $p^\ominus$  压力下，有化学反应：



已知:  $E^\ominus\{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}\}=0.627\text{V}$ ,  $E^\ominus\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\}=0.799\text{V}$ 。如上电池的标准电池电动势  $E^\ominus$  为:

- A. 0.627V;      B. -0.172V;      C. 0.799V;      D. 0.172V

22. 298K 和  $p^\ominus$  压力下, 有电池如下:



已知:  $E^\ominus\{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}\}=0.627\text{V}$ ,  $E^\ominus\{\text{Ag}^+/\text{Ag}\}=0.799\text{V}$ 。如上电池的  $K_{\text{SP}}$  为:

- A.  $1.72 \times 10^{-6}$ ;      B.  $1.52 \times 10^{-6}$       C.  $1.72 \times 10^{-9}$ ;      D.  $1.52 \times 10^{-9}$

23. 有恒温、恒容下的某气相反应  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ , 若用反应物 A 的分压  $P_{\text{A}}^{0.4}$  对时间  $t$  作图为一一直线, 则该反应的反应级数为:

- A. 0.4      B. 0.6      C. 1.4      D. 1.6

24. 有下列对行反应: 
$$\text{A}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$$

式中  $k_1$ ,  $k_2$  分别是正向逆向基元反应的速率常数, 298K 时其值分别为:  $3.33 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot \text{p}^\ominus)^{-1}$ 。上述对行反应在 298K 时的平衡常数  $K_p$ :

- A.  $5.0 \times 10^{-3} \text{p}^\ominus$       B.  $2.0 \times 10^4 \text{p}^\ominus$       C.  $5.0 \times 10^3 \text{p}^\ominus$       D.  $2.0 \times 10^{-4} \text{p}^\ominus$

25. 已知一平行反应, 由两个基元反应构成:  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的速率常数为  $k_1$ ,  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  的速率常数为  $k_2$ , 则该平行反应的总反应速率常数  $k$  为:

- A.  $k_1 + k_2$       B.  $k_1/k_2$       C.  $k_2/k_1$       D.  $\approx k_1$

26. 293K 时, 乙醚-水、汞-乙醚、汞-水的界面张力为 0.0107, 0.379, 0.375  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 其接触角  $\theta$  为:

- A.  $68^\circ$       B.  $112^\circ$       C.  $168^\circ$       D.  $22^\circ$

27. 473.2K 时测定氧在某催化剂上的吸附作用, 其吸附量满足如下方程:

$$\Gamma = \frac{5.539(p^\ominus)^{-1} \times p}{1 + 1.22(p^\ominus)^{-1} \times p} = 2.27 \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

该吸附的饱和吸附量为：

- A.  $2.27 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     B.  $4.54 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     C.  $5.539 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$     D.  $1.22 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
28.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  对  $\text{AgI}$  水溶胶聚沉值分别为  $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则该  $\text{AgI}$  溶胶：  
A. 胶粒带正电,                      B. 胶粒呈电中性;    C. 胶粒带负电;                      D. 无法确定
29. 乙酸乙酯皂化反应的动力学实验中, 为了测定不同时间的乙酸乙酯的浓度变化, 可采用物理法, 选用的测量仪器是：  
A. 折光仪                              B. 电导仪                              C. 旋光仪                              D. 酸度计
30. 采用静态法测液体的饱和蒸汽压时, 实验步骤中要将溶在液体中的空气排出, 测定不同温度下的饱和蒸汽压。若实验中空气没有排净, 则实验测得的蒸汽压值比理论值：  
A. 偏大                                  B. 偏小                                  C. 不影响                                  D. 没有规律

二、(20分)

某气体服从状态方程:  $(p + \frac{a}{V_m^2}) V_m = RT$  (设  $a > 0$  常数)

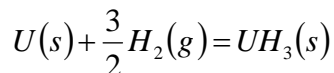
(1) 证明: 温度恒定时气体的热力学能随体积增大而增加, 即:

$$\left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T > 0$$

(2)  $1 \text{ mol}$  该气体由始态  $(T, V_m)$  恒温可逆变化到终态  $(T, 2V_m)$ , 计算过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U_m$ 、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta S_m$ 。

三、(15分)

有化学反应:



已知: 温度在  $450\text{K}$ – $725\text{K}$  范围内, 反应系统中  $\text{H}_2$  的平衡压力遵从方程:

$$\ln\left(\frac{p}{P_a}\right) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/K} - 5.65 \ln(T/K)$$

(1) 写出  $\text{UH}_3(\text{s})$  的标准摩尔生成焓与温度关系式；

(2) 计算上述反应的标准热容差  $\Delta_r C_{p,m}^\theta$ 。

四、(10分)

已知  $\text{N}_2(\text{g})$  的振动特征温度  $\Theta_v=3388\text{K}$ ，若以振动基态为能量零点基准：

(1) 计算 298.15K 时  $\text{N}_2$  分子振动配分函数  $q_v^\theta$ ；

(3) 若在某温度下  $\text{N}_2$  分子的振动配分函数  $q_v^\theta=2$ ，求此时系统的温度？

五、(20分)

已知 298K 时电池：



的电动势  $E=1.172\text{V}$ 。

(1) 写出上述电池的电极与电池反应；

(2) 求 298K 时  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta_f G_m^\theta$  值；

(3) 求该温度下  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解压。

已知：298K 时  $\Delta_f G_m^\theta [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]=-237.19\text{kJ/mol}$ 。

六、(20分)

实验测得不同温度下丙酮二羧酸在水溶液中分解反应的速率常数  $k$  值数据如下：

(此题图画在答题纸上的坐标纸上，答在此处不给成绩)

T/K	273.2	293.2	313.2	333.2
$10^6 k/\text{s}^{-1}$	0.41	7.92	96.0	913

(1) 采用作图法线性拟合，求反应的表现活化能  $E_a$  及指前因子  $k_0$ ；

(坐标纸在答题纸上)

(2) 求 373.2K 时反应的半衰期  $t_{1/2}$  及反应  $t=25\text{s}$  时的转化率？

七、(15分)

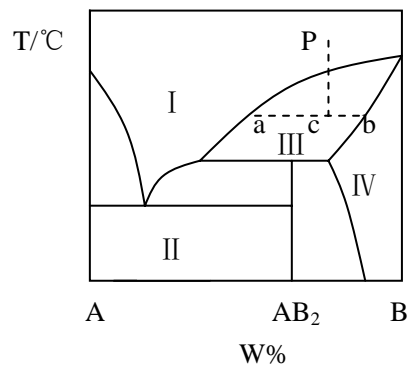
已知 AB 二组分凝聚系统相图如下：

(此题图与表请答在试题纸上，答在此处不给成绩)

(1) 完成下表:

区 域	I	II	III	IV
相 数				
稳定相态				
自由度				

(2) 如右图所示: 有质量为 3kg 的系统由 P 点冷却到 C 点, 若  $\overline{ac} = 2\overline{cb}$ , 该系统处于几相平衡 (注明具体相态), 并在图中标出各相组成 (示意点), 计算各相质量为多少 kg?

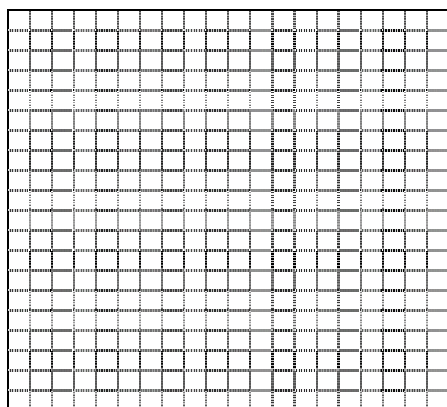


答题纸：

一、选择题：（请在所选得答案上涂黑点）

1	A	B	C	D	11	A	B	C	D	21	A	B	C	D
2	A	B	C	D	12	A	B	C	D	22	A	B	C	D
3	A	B	C	D	13	A	B	C	D	23	A	B	C	D
4	A	B	C	D	14	A	B	C	D	24	A	B	C	D
5	A	B	C	D	15	A	B	C	D	25	A	B	C	D
6	A	B	C	D	16	A	B	C	D	26	A	B	C	D
7	A	B	C	D	17	A	B	C	D	27	A	B	C	D
8	A	B	C	D	18	A	B	C	D	28	A	B	C	D
9	A	B	C	D	19	A	B	C	D	29	A	B	C	D
10	A	B	C	D	20	A	B	C	D	30	A	B	C	D

六、



七、

(1) 完成下表：

区 域	I	II	III	IV
相 数				
稳定相态				
自由度				

