

物理化学考研样题

北京石油化工学院

全日制专业学位硕士研究生入学考试样题

考试科目：物理化学 满分：150分 考试时间：3小时

注意事项：

(1) 答案用钢笔或圆珠笔写在答题纸上，写在本试题纸上的答案一律无效。

(2) 不用抄题，按下述格式注明答题顺序号、填写试题答案：

一、单项选择题（共30分，每题2分）

1. 电解质 B 在溶液中的平均离子活度因子为 γ_{\pm} ，对于 γ_{\pm} 大小的下列判断正确的为：_____。
A. $\gamma_{\pm} \leq 1$ B. $\gamma_{\pm} \geq 1$ C. A、B 都有可能 D. γ_{\pm} 恒小于 1
2. 关于溶胶和高分子溶液，下列描述正确的是_____。
A. 都是单相多组分系统 B. 都是多相多组分系统
C. 高分子溶液是多相多组分系统，溶胶是单相多组分系统
D. 高分子溶液是单相多组分系统，溶胶是多相多组分系统
3. 复杂反应表观速率常数 k 与各基元反应速率常数间的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$ ，则表观活化能与各基元活化能 E_i 间的关系为：
A. $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - 2E_4)$ B. $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$
C. $E_a = E_2 + (E_1 - E_4)^{1/2}$ D. $E_a = E_2 \times \frac{1}{2}(E_1/2E_4)$
4. 放射性 Pb^{201} 的半衰期为 8 小时，1 克 Pb^{201} 经 24 小时衰变后还剩_____。
A. 1/8 g B. 1/4 g C. 1/3 g D. 0 g
5. H_2S 过量制备 As_2S_3 溶胶，则下列相同浓度的电解质溶液中，对该溶胶聚沉能力最强的是_____。
A. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ B. NaCl C. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ D. AlCl_3
6. 在一定温度、压力下，某实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积，则该气体的压缩因子 Z _____。
A. $Z = 1$ B. $Z > 1$ C. $Z < 1$ D. $Z = 0$
7. 下列哪种表示是偏摩尔量_____。

- A. $(\partial G/\partial S)_{T,p,nc}$ B. $(\partial A/\partial n_B)_{S,V,nc}$ C. $(\partial U/\partial n_B)_{S,V,nc}$ D. $(\partial H/\partial n_B)_{T,p,nc}$
8. 在恒温恒压下, 某一多组分系统中组分 B 自发的从 β 相转移到 α 相, 则一定正确的是_____。
- A. 组分 B 在 α 相中的化学势小于其在 β 相中的化学势
 B. 组分 B 在 α 相中的熵小于其在 β 相中的熵
 C. 组分 B 在 α 相中的熵大于其在 β 相中的熵
 D. 组分 B 在 α 相中的化学势大于其在 β 相中的化学势
9. 常温常压下, 纯组分混合形成理想液态混合物, 以下热力学函数中一定会减小的是_____。
- A. S B. G C. H D. U
10. 某恒压容器中进行的反应 $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$ 在 500°C 达到平衡, 此时若加入惰性气体, 则平衡_____移动。
- A. 不 B. 向右 C. 向左 D. 无法判断
11. A、B 二元混合物的 p - x 相图上有最高点, 且该最高点所对应压力大于该温度下任一纯组分的饱和蒸气压, 则该二元组分形成的混合物是_____系统。
- A. 一般负偏差 B. 一般正偏差 C. 最大负偏差 D. 最大正偏差
12. $\text{Cl}|\text{Cl}_2|\text{Pt}$ 电极属于下列哪一类电极: _____。
- A. 第一类电极 B. 第二类电极
 C. 第三类电极 D. 以上皆不对
13. 室温下, 浓度均为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的下列电解质水溶液, 摩尔电导率最小的是_____。
- A. NaOH B. HCl C. H_2SO_4 D. NaNO_3
14. 热力学第一定律的适用条件是_____。
- A. 只是理想气体 B. 只是真实气体
 C. 自然界中一切物质 D. 所有气体
15. 将表面活性物质加入水中后, 所产生的结果是_____。
- A. $(\partial\gamma/\partial c)_p > 0$, 正吸附 B. $(\partial\gamma/\partial c)_p < 0$, 负吸附
 C. $(\partial\gamma/\partial c)_p < 0$, 正吸附 D. $(\partial\gamma/\partial c)_p > 0$, 负吸附

二、计算题 (32 分)

1. 2 mol 氦气（看做理想气体），由 531.43 K、600 kPa 始态，先恒容加热至 708.57 K，再恒温可逆膨胀到 500 kPa 的终态，求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

2. (1) 已知某高原地区的日常大气压为 65.20 kPa，该地区水的沸点为 361.0 K。假设 360 K ~ 380 K 区间内水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 为常数，求该数值；

(2) 已知苯的正常沸点为 80.1℃，在此条件下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求在 80.1℃、101.325 kPa 时 10 mol 液态苯全部变成苯蒸气时的 ΔH 、 ΔU 、 ΔS 、 ΔG 、 Q 和 W （苯蒸气可当作理想气体处理）。

三、计算题（20 分）

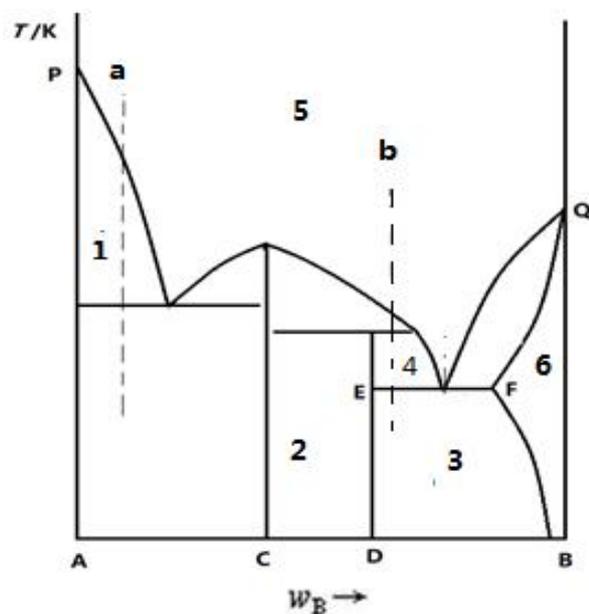
在 300~800 K 温度范围内，某反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ 的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ ，其标准平衡常数 K^θ 与温度 T 的关系为 $\ln K^\theta = -\frac{5731}{T/K} + 9.31$ 。

(1) 求 650 K 时上述反应的 K^θ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ ；

(2) 650 K、200 kPa 恒温恒压条件下将 A 放入真空容器中，求达平衡时 A 的解离度及 B 的分压。

四、相图解析题（24 分）

下图是二组分凝聚系统相图，认真观察该图完成以下内容：



(1) 填写下表。

相区	1	2	3	4	5	6
平衡物质及相态						
自由度						

(2) 在相图右侧相应位置画出从 a 、 b 物系点出发的步冷曲线。

(3) 写出三相线 EF 的相平衡关系。

(4) 分别指出图中的化合物 C、D 是稳定化合物还是不稳定化合物。

五、计算题 (24 分)

已知 25°C 时电池 $M | MCl_2 (b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | AgCl(s), Ag$ 的标准电动势为 0.9842 V (注: M 为某金属), 电池电动势为 1.1566 V, 电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1.52 \times 10^{-3} \text{ V/K}$ 。完成下列内容:

1. 写出电极反应、电池反应;
2. 计算 25°C 下该反应 ($z = 2$) 的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $Q_{r,m}$ 、 K^\ominus ;
3. 求 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} MCl_2$ 溶液的平均质量摩尔浓度 b_{\pm} , 并用能斯特方程求该溶液的活度 a , 平均离子活度 a_{\pm} 。

六、计算题 (20 分)

已知气相分解反应 $A(g) \rightarrow 2 B(g) + C(g)$ 的半衰期与初始浓度无关。280°C 下, 将一定量 $A(g)$ 引入恒容真空容器中初始压力为 15.00 kPa, 经 400 s 后测得系统压力为 20.00 kPa。

- (1) 判断反应级数;
- (2) 计算 280°C 下分解反应的速率常数 k_1 ;
- (3) 计算 280°C 下分解反应的半衰期 $t_{1/2}$;
- (4) 280°C 时 A 分解 90% 所需要的时间;
- (4) 若在 300°C 下速率常数 $k_2 = 0.001352 \text{ s}^{-1}$, 计算上述反应的活化能 E_a 。