

北京石油化工学院  
硕士研究生入学考试《物理化学》考研样题

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  $\gamma_{\pm}$ ，对于  $\gamma_{\pm}$  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.  $\gamma_{\pm}$  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，溶液是多相多组分系统
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  $\text{Pb}^{201}$  的半衰期为 8 小时，1 克  $\text{Pb}^{201}$  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.  $\text{H}_2\text{S}$  过量制备  $\text{As}_2\text{S}_3$  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.  $\text{NaCl}$       C.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$       D.  $\text{AlCl}_3$
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  $\beta$  相转移到  $\alpha$  相, 则一定正确的是\_\_\_\_\_。
- A. 组分 B 在  $\alpha$  相中的化学势小于其在  $\beta$  相中的化学势  
 B. 组分 B 在  $\alpha$  相中的熵小于其在  $\beta$  相中的熵  
 C. 组分 B 在  $\alpha$  相中的熵大于其在  $\beta$  相中的熵  
 D. 组分 B 在  $\alpha$  相中的化学势大于其在  $\beta$  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  $500^\circ C$  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.  $Cl|Cl_2|Pt$  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. 1 mol 双原子理想气体, 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  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

2. 已知苯的正常沸点为  $80.1^\circ\text{C}$ , 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  $80.1^\circ\text{C}$ 、101.325 kPa 时 10 mol 液态苯全部变成苯蒸气时的  $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 、 $Q$  和  $W$  (苯蒸气可当作理想气体处理)。

## 三、计算题 (20 分)

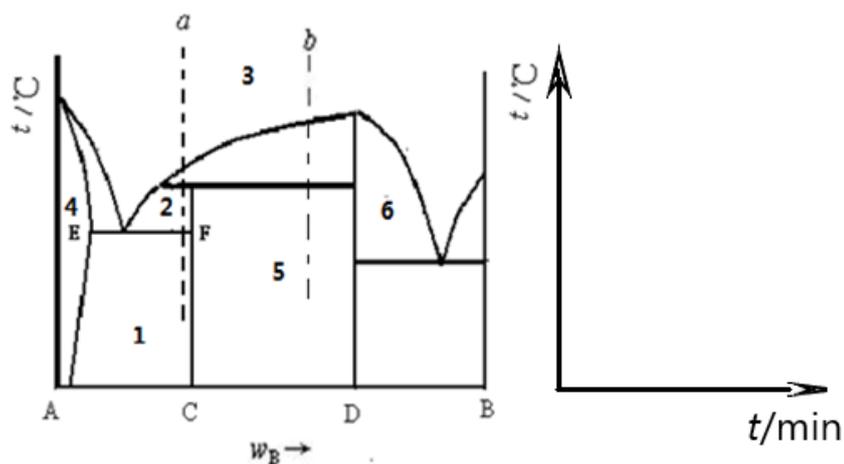
$A(g)$  发生如下分解反应  $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ , 350 K 温度下将  $A(g)$  放入抽真空密闭恒容容器中达到平衡, 此时系统总压为 270.0 kPa, 已知 350 K 时反应的平衡常数  $K^\ominus = 0.267$ 。计算:

(1) 350K 时 A 的解离度;

(2) 已知该反应的标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus = 62.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 设反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 计算 400 K 时的平衡常数。

## 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  $25^\circ\text{C}$  时电池  $\text{M} | \text{MCl}_2 (b = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)}, \text{Ag}$  的标准电动势为  $0.9842 \text{ V}$  (注: M 为某金属), 电池电动势为  $1.1566 \text{ V}$ , 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  $25^\circ\text{C}$  下该反应 ( $z=2$ ) 的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ ;
3. 求  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ MCl}_2$  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  $\text{A(g)} \rightarrow \text{B(g)} + \text{C(g)}$  为一级反应。 $280^\circ\text{C}$  下, 将一定量  $\text{A(g)}$  引入恒容真空容器中初始压力为  $15.00 \text{ kPa}$ , 经  $400 \text{ s}$  后测得系统压力为  $20.00 \text{ kPa}$ 。

- (1) 计算  $280^\circ\text{C}$  下分解反应的速率常数  $k_1$ ;
- (2) 若在  $300^\circ\text{C}$  下速率常数  $k_2 = 0.001352 \text{ s}^{-1}$ , 计算上述反应的活化能  $E_a$ 。