

河 北 工 程 大 学

二〇二二年硕士研究生招生考试试题（正题）

考试科目代码 813 考试科目名称 物理化学

所有答案必须写在答题纸上，做在试题纸或草稿纸上无效。

一、 判断题（共 20 分，每题 2 分）

1. () 道尔顿分压定律对理想气体与实际气体都适用。
2. () 若要通过节流膨胀达到制冷效果，需要 μ_{J-T} 小于 0。
3. () 实际气体经过不可逆循环过程，则 $\Delta U=0$ ， $\Delta H=0$ 。
4. () 在 373.15K、101.325kPa 下水蒸发为水蒸气的过程是可逆过程，此过程 $\Delta S=0$ 。
5. () 在 25 °C 时， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 糖水的渗透压为 Π_1 ， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 食盐水的渗透压为 Π_2 ，则 $\Pi_1=\Pi_2$ 。
6. () 原电池是将电能转化为化学能的装置。
7. () 电解溶液时，在阳极上，极化电极电势最高的物质优先进行反应。
8. () 朗缪尔吸附等温式适用于单分子层吸附。
9. () 一定 T 和 P 下，气体在固体表面自动吸附，则该过程的 ΔG 小于 0。
10. () 电泳是在外电场的作用下，胶体粒子在分散介质中定向移动的现象。

二、 填空题（共 20 分，每空 2 分）

1. 在任意 T, P 下，理想气体的压缩因子 Z 1 （填 >，< 或 =）。
2. 水的临界温度为 647 K，则 298K 时水蒸气的对比温度为 。
3. 在 0 °C、101.325 kPa 下，液态水的摩尔熵 冰的摩尔熵（填 >，< 或 =）。
4. 理想气体混合物中任一组分化学势的表达式为 。
5. 有理想气体反应： $A(g) + 2B(g) = C(g)$ 达到平衡。当温度不变时，增大压力则反应平衡常数 K^θ （填增大、减小或不变）。
6. 在一定温度下，弯曲液面的附加压力与 成正比，与 成反比。
7. 零级反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物初始浓度 c_0 和反应速率常数 k 的关系为： 。
8. 溶胶是热力学 体系；而大分子溶液是热力学 体系（选填 稳定或不稳定）。

三、简答题（共 36 分，每题 6 分）

1. 焓的定义式是什么？它的变化量在什么情况下有明确的物理意义？焓有哪些特征？非等压过程有没有焓变？
2. 40 °C 时，纯液体 A 的饱和蒸气压是纯液体 B 的两倍，组分 A 和 B 能构成理想液态混合物。若平衡气相中组分 A 和 B 的摩尔分数相等，则平衡液相中组分 A 和 B 的摩尔分数之比 $x_A:x_B$ 是多少？
3. 指出下列平衡系统中的组分数 C，相数 P 及自由度数 F。
 $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ 放入一抽真空的容器中，与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 成平衡。
4. 请回答什么叫做电极的极化，并简要分析电极极化对电解池的影响。
5. 已知某一级反应为 $A \rightarrow P$ ，其微分速率方程符合 $-dC_A/dt = k_A C_A$ ，请回答其动力学特征有哪些？
6. 使溶胶聚沉的主要方法有哪些？

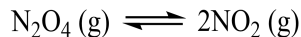
四、(15 分) 计算题

在恒压 101.325 kPa、恒温 263K 下，10 mol 过冷水凝结成冰，求过程的 Q，W，

ΔU , ΔH 。(已知水在 273K 时的摩尔熔化焓为 $6.012 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 273 ~ 263K 水的平均摩尔热熔为 $75.75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 冰的平均摩尔热熔为 $36.03 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

五、(14 分) 计算题

NO_2 气体溶于水可生成硝酸。但 NO_2 气体也很容易发生双聚, 生成 N_2O_4 , N_2O_4 亦可解离, 生成 NO_2 , 二者之间存在如下平衡:



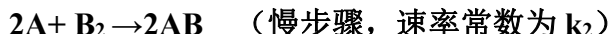
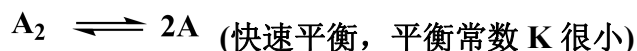
已知 25 °C 下的热力学数据如下表所示:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
NO_2	33.18	240.06
N_2O_4	9.16	304.29

求 25 °C 时, 此反应的标准平衡常数。

六、(15 分) 推导题

若反应 $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$ 反应机理为:



(1) 试推导以产物 AB 生成速率 dc_{AB}/dt 表示的速率方程; (8 分)

(2) 若上述反应的表现活化能 $E_a = 92.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 机理中快速平衡过程的摩尔恒容反应热 $Q_v = 41.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求慢步骤的活化能 E_2 。(7 分)

七、(15 分) 计算题

在 25°C 时, 下面电池的电动势 E 为 0.1705V,



已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}) = -742.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f G_m^\ominus(\text{PbSO}_4, \text{s}) = -811.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

(1) 写出电极反应与电池反应; (6 分)

(2) 求标准电极电势 $E^\ominus(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$; (4 分)

(3) 求硫酸溶液的活度 a 。(5 分)

八、(15 分) 相图题

下图为铋-镉二组分固液平衡相图 (1) 指出图中各区的相态。(8 分) (2) 物系点 a 在冷却过程中, 首先析出的固体是什么? (2 分) (3) 画出物系点 a 的步冷曲线, 并标明冷却曲线上的相态变化。(2 分) (4) 物系点为 a 的 10kg 熔融体, 冷却到 210°C 时, 有多少固体析出? (3 分)

