

北京航空航天大学

二〇〇〇年
招收研究生

题单号:411

物理化学 试题 (共4页)

一、填空题(本题 26 分,每空 1 分)

1. 所谓热力学平衡一般是指____、____、____及____。
2. H_2 和 O_2 在绝热钢瓶中生成 H_2O 时的 ΔU 值为_____。
3. 金属铜在其熔点熔化过程的 ΔG 值为_____。
4. 对只做膨胀功的封闭体系, $(\partial G/\partial T)_P =$ _____, $(\partial G/\partial P)_T =$ _____。
5. 多组分多相体系, 相平衡条件为_____, 无外场条件下, Gibbs 相律表示为_____。
6. 若在水中加入少量的乙醇, 则液体的蒸气压会_____, 水的蒸气压会_____, 沸点会_____, 冰点会_____ (水与乙醇不形成固溶体)。
7. 将一瓶纯苯与一瓶苯-甲苯混合物比较, 在相同温度、压力下, 有 $\mu(\text{苯})$ _____ $\mu(\text{苯、混合物})$; $\mu^\circ(\text{苯})$ _____ $\mu^\circ(\text{苯、混合物})$ 。
8. 已知 298 K 时, MgO 、 ZnO 、 NiO 及 CuO 的 $\Delta_f G^\circ$ 分别为 -569.57 , -318.4 , -216.3 及 $-127.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则它们呈金属状态时, 被 $\text{O}_2(\text{g})$ 氧化的趋大小次序为_____。
9. 已知石墨的密度低于金刚石, 则常温下实现石墨 \rightarrow 金刚石转变可能条件是_____压, 理由是_____。
10. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液, 其离子平均活度系数 $\gamma_\pm = 0.219$, 则离子平均活度 $a_\pm =$ _____。
11. 电池在温度 T , 压力 p 下可逆放电, 产生熵变 ΔS , 则其与环境间的热交换为_____。

12. 反应速率随温度变化的阿累尼乌斯(Arrhenius)经验式为_____。

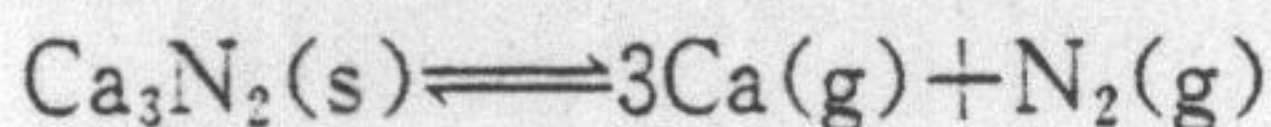
13. 氢和氧反应发展为爆炸是因为_____。

14. 工作在 100°C 和 25°C 两个大热源间的卡诺热机, 其效率是_____。

15. 物理吸附的吸附力来源于_____, 化学吸附的吸附力来源于_____。

二、简答题(在下列四个题中任选三题; 共 24 分, 每题 8 分)

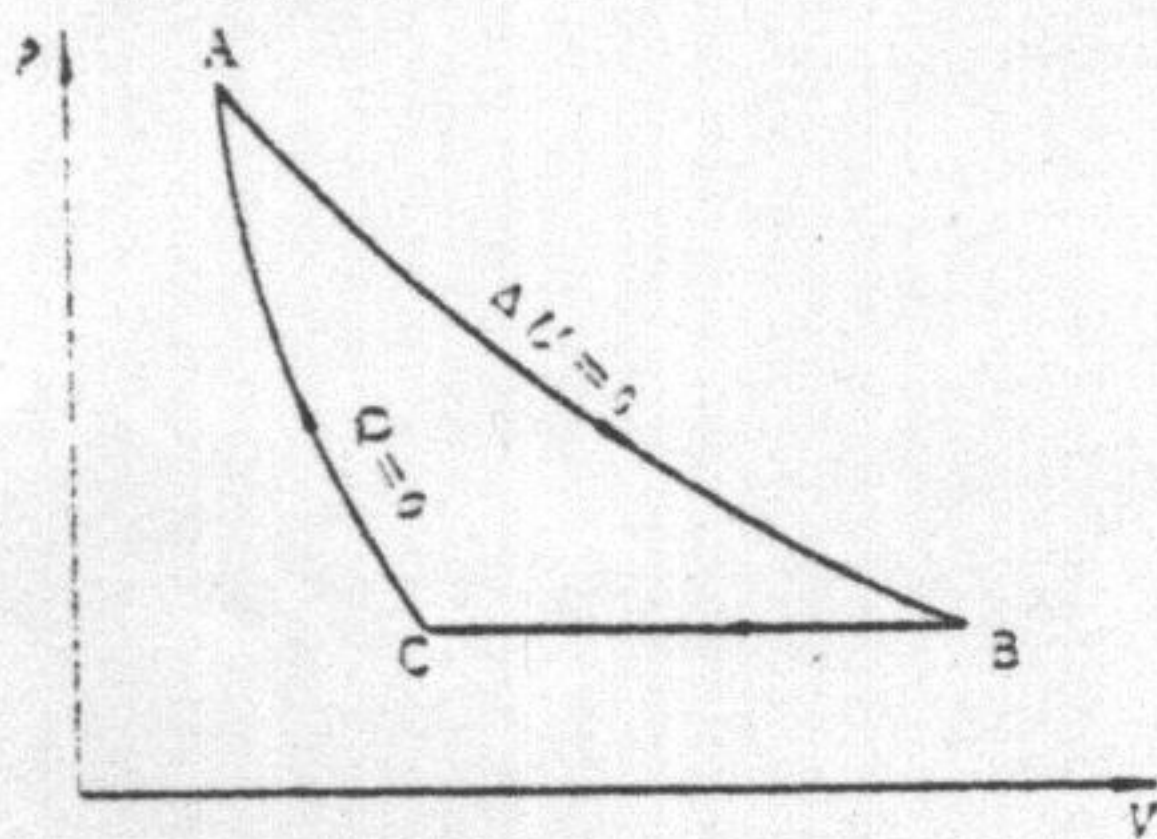
1. 通过测定总压的方法研究了高温平衡



试求出该体系的自由度数, 并讨论任何给定温度下, 蒸气组成的变化可否引起总压的变化。

2. 电解池中的阴极极化后, 电极电势如何变化? 若是原电池又将如何? 画出极化曲线示意图。

3. 设某气体经过如题二、3 图中 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 的可逆循环过程, 应如何在图上表示下列各量?



题二、3 图

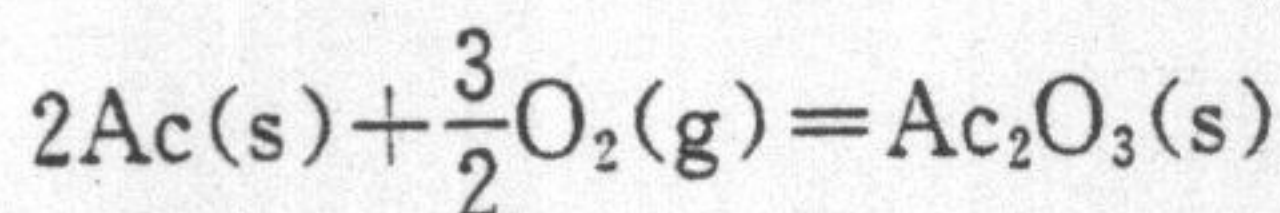
(1) 体系净做的功

(2) $B \rightarrow C$ 过程的 ΔU_{BC}

4. 试用物理化学中的某一原理, 分析一个你在工作或生活中遇到的实际问题。

三、计算题(共 50 分,每题 10 分;其中 1~3 题必做,4~7 题任选两题)

1. 下述反应

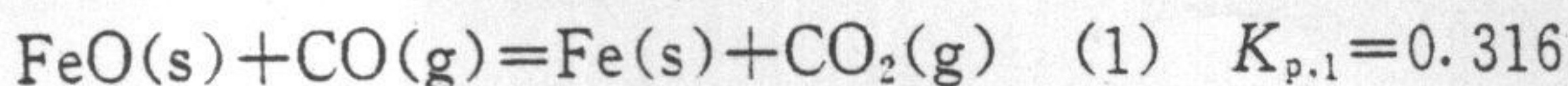


在 298.2 K ~ 1000 K 温度范围内,其吉布斯(Gibbs)能变化为

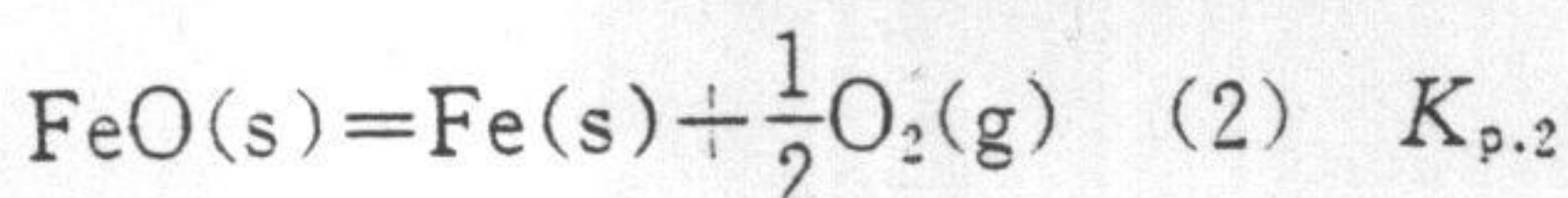
$$\Delta G_{\text{m}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1866.44 - 0.02929(T/\text{K})\ln(T/\text{K}) + 0.45978(T/\text{K})$$

求在此温度范围内熵变及焓变的表达式。

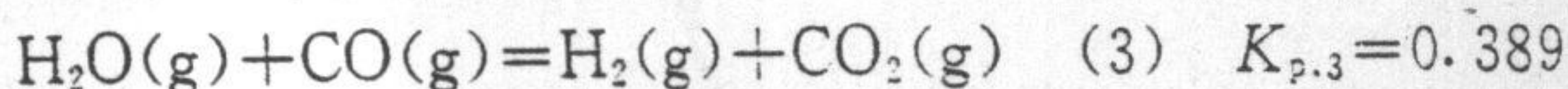
2. 1500 K 时,非均相反应中



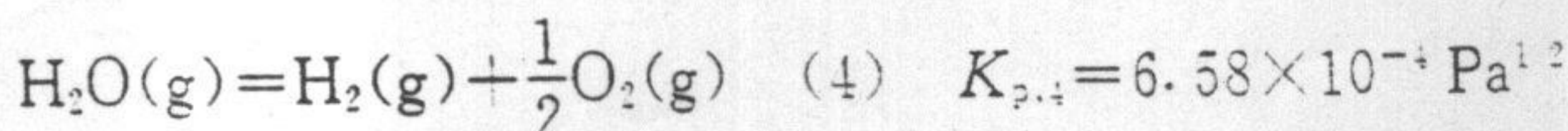
另一方面,高温下 FeO 有部分解离:



已知 1500 K 时水煤气反应:



及同温下水蒸气的解离平衡:



求该温度下体系的平衡氧压。

3. 某化学反应在烧杯中进行时,放热 6276 J。今设计一可逆电池,让此反应在其中进行,做电功 3347 J。若两过程初末态分别相同,且可忽略体积功,问反应在电池中进行放热多少?

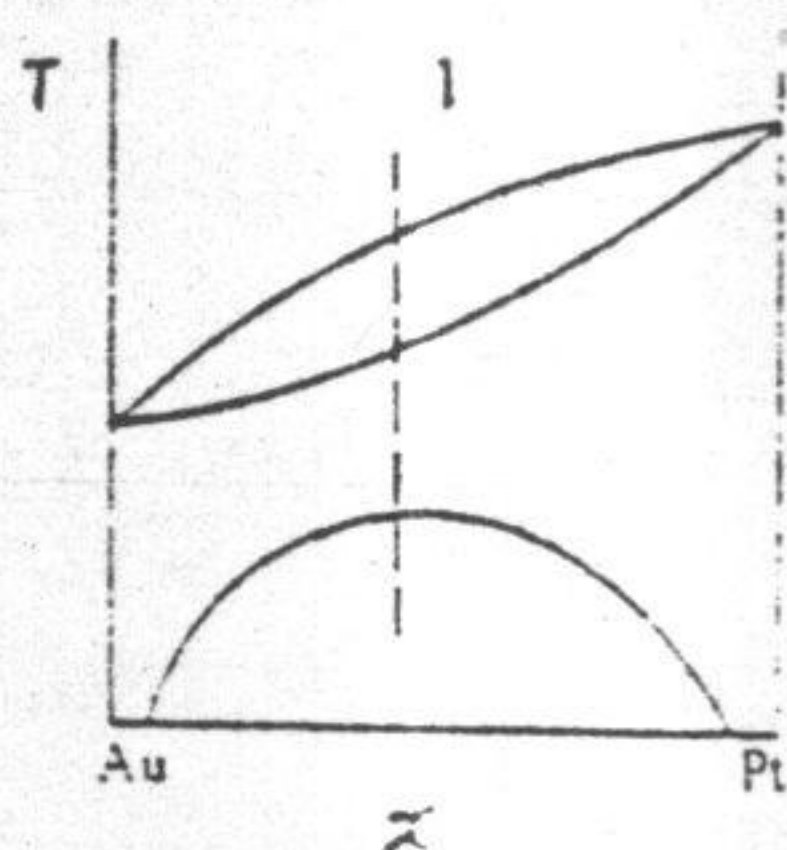
4. 溴化乙烷的热分解反应是一级反应,已知其速率常数为

$$k/\text{S}^{-1} = 3.8 \times 10^{14} \exp \left[-\frac{229.280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT} \right]$$

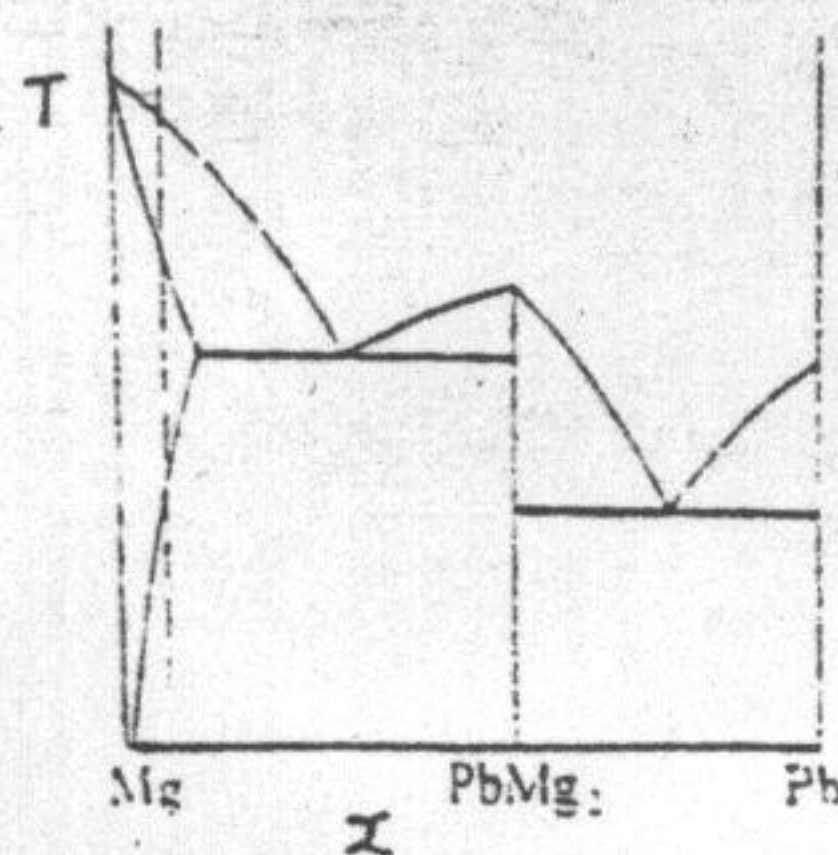
试求(1)单位浓度下,分解速率为每秒 1%时的反应温度。

(2)分解率在 1 小时内达到 70%时的温度。

5. 在题三、5 图所示的合金相图中, 指出各相区的相及自由度; 当体系沿垂直虚线下移, 请说明体系的状态变化, 并画出冷却曲线(即步冷曲线)。



(a)



(b)

题三、5 图

6. 在正常沸点时, 如果水中仅含有直径 10^{-3} mm 的空气泡, 问使这样的水开始沸腾需过热多少度? 已知水在此温度范围的表面张力 σ 为 $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔蒸发热 $\Delta_v H_m$ 为 $40656 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 标准态下纯 $\text{O}_2(\text{g})$ 和纯 $\text{N}_2(\text{g})$ 在 0.10 dm^3 水中分别溶解 4.89 mL 和 2.35 mL 。将 101.325 kPa 下与空气平衡的水煮沸, 然后将逐出的气体干燥, 试计算干燥后气体的体积百分组成(空气中 O_2 、 N_2 组成分别为 21% 和 79%)。