

北京航空航天大学

二〇〇一年

招收研究生

题单号:411

物理化学 试题 (共3页)

考生注意:全部答案必须写在答题册上,写在试题上的答案无效。

一、填充题(本题共20分,1~3题每空1分,4~8题每空2分)

1. 某体系由A态变到B态,经历两条不同途径,热、功、内能的变化分别为 Q_1 、 W_1 、 ΔU_1 和 Q_2 、 W_2 、 ΔU_2 。下列各等式是否正确(正确的打“√”,不正确的打“×”)。

$$Q_1 = Q_2 \quad \underline{\hspace{2cm}}; \quad W_1 = W_2 \quad \underline{\hspace{2cm}}; \quad Q_1 = W_1 \quad \underline{\hspace{2cm}};$$

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 \quad \underline{\hspace{2cm}}; \quad \Delta U_1 = \Delta U_2 \quad \underline{\hspace{2cm}}.$$

2. 298.15 K下,氢气的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g)$,也是_____态水的标准生成焓。

3. 三相点附近,气固平衡线的斜率(dp/dT)与气液平衡线的斜率(dp/dT)较大的是_____;相变潜热绝对值较大的是_____。

4. 20°C下,氧气由0.1 MPa压缩到2.5 MPa(设 O_2 为理想气体),其化学势增加了_____。

5. 热力学第二定律的数学表达式(即 Clausius 不等式)为_____;孤立体系时变为_____。

6. 理想溶液组分*i*的平衡蒸气压与其液相组成的关系为_____。

7. 0.005 mol·kg⁻¹的 K_2SO_4 水溶液的离子强度*I*为_____。

8. 电池恒温恒压可逆放电时 Gibbs 能的降低值与该电池所做电功的关系为_____。

二、回答题(本题共 28 分,每小题 7 分)

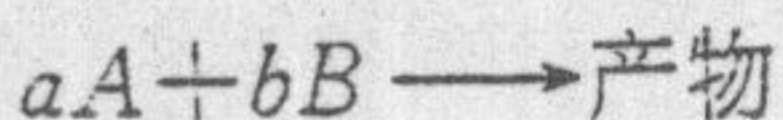
1. 某气相反应: $dD + eE = gG + rR$

在一带有活塞的气缸中进行。当温度恒定时,发现随着外压的增大,平衡转化率提高;当外压恒定时,发现随温度的升高,平衡转化率降低。试分析反应计量系数的特征,该反应是吸热还是放热,阐明理由。

2. (1)用相律证明在不考虑外场条件的单组分体系中,不可能有四相共存。

(2)说明二组分固液相图中共晶点的含义。

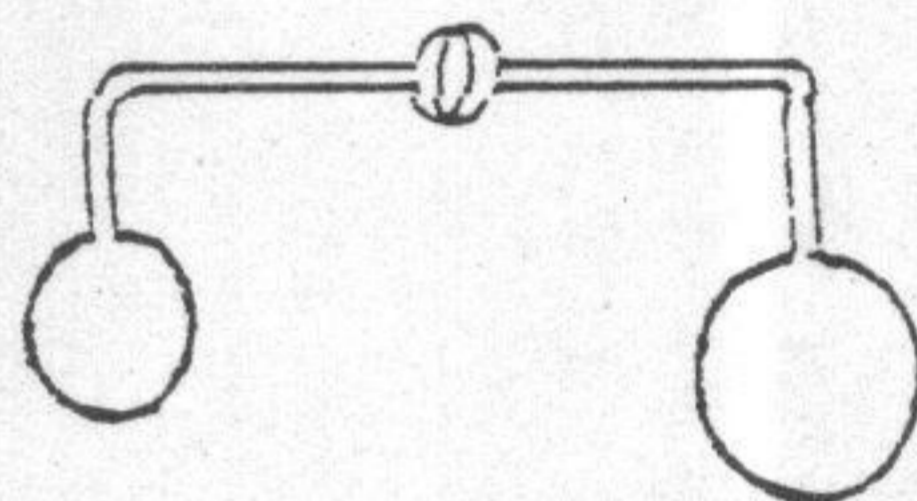
3. 当反应速度方程为 $\bar{r} = kC_A^a C_B^b$ 时,可确定反应



是基元反应。试评论这一说法。

4. 试分析空气中半径为 r 的肥皂泡的内外压差为多少?

当如图所示,打开旋塞,使玻璃管两端的大小肥皂泡连通时,两泡的大小将如何变化?最后达平衡时的情况是怎样的?



题二、4 图

三、计算题(本题共 42 分)

1. 在 0.1 MPa 下, 1 mol 气态 NH_3 由 -25°C 变为 0°C 。计算此过程中 NH_3 的熵变, 已知 NH_3 的定压摩尔热容:

$$C_{p,m}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 24.77 + 37.49 \times 10^{-3} T/\text{K}$$

若热源温度为 0°C , 试判断过程的可逆性。(10 分)

2. 25°C 时氯化氨在抽空的容器中按下式分解



并建立平衡。计算 25°C 时反应的标准平衡常数 K^\ominus 及 NH_3 的平衡分压(设气体服从理想气体状态方程)。已知 25°C 下反应的标准 Gibbs 函数变为 $\Delta_r G_m^\ominus = 91.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

3. N_2O 的定容热分解反应,在温度不变条件下 N_2O 的半衰期 $t_{1/2}$ 与初压力 p_0 成正比。今测得不同温度时的数据如表中所列。推测反应级数;并求:

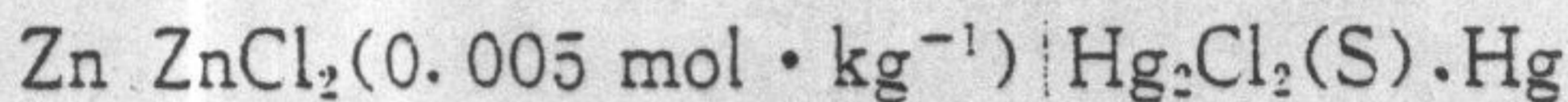
t/C	694	757
p_0/kPa	39.2	48.0
$t_{1/2}/\text{s}$	1520	212

(1) 两温度下的速率常数(浓度以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示,时间以 s 表示;并设气体服从理想气体状态方程)。

(2) 反应的活化能。(12分)

四、任选题(本题 10 分)(在以下两题中任选一题)

1. 25 C 时电池



其可逆电动势为 1.227 V, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ZnCl}_2$ 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.789$, 计算该电池在 25 C 时电池的标准电动势。

2. 纯金的结晶温度为 1335 K。金从含 5.5% Pb(质量百分数)的 Au-Pb 溶液中开始结晶的温度为 1272.5 K。求金的摩尔熔化焓。(已知 Au 和 Pb 的摩尔质量分别为 $197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $207.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)