

北京航空航天大学

二〇〇二年硕士生试题

题单号: 411

物理化学 (共 5 页)

考生注意: 所有答题务必书写在考场提供的答题纸上, 写在本试题单上的答题一律无效 (本题单不参与阅卷)。

一、选择题, 从以下选项中选择一个正确答案 (本题共 20 分, 每小题 2 分)

1、关于状态函数, 下列说法中不正确的是:

- A. 状态函数是状态的单值函数;
- B. 状态函数是连续可微函数;
- C. 状态函数的值与其历史无关;
- D. 状态发生变化时, 所有状态函数均改变。

2、在处理实际问题时, 为了简化计算过程, 常假定“反应热效应与温度无关”。

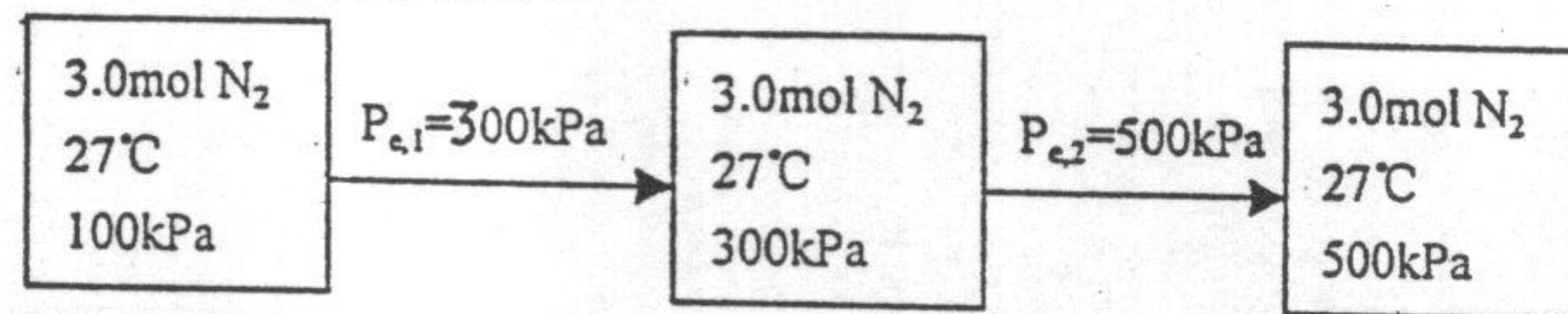
这个假定的实质是:

- A. 各物质在升温过程中不吸热;
- B. 各物质的定压或定容热容为常数;
- C. 产物的定压或定容热容之和等于反应物的定压或定容热容之和;
- D. 近似视为等温过程。

3、下列说法中, 不符合热力学第一定律的是:

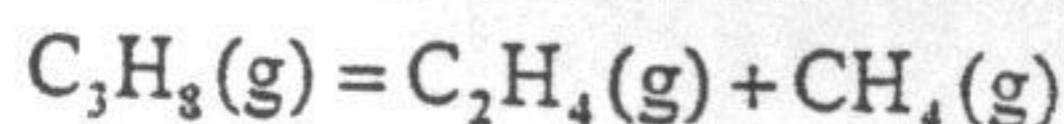
- A. 孤立体系中, 能量的总值不变;
- B. 等温过程中, 体系的内能不变;
- C. 某过程封闭体系增加的内能, 等于体系吸收的热与它所得到功之代数和;
- D. 绝热过程中, 封闭体系所做的功等于其内能的降低值。

4、 $N_2(g)$ 视为理想气体，经下列两个对抗恒外压的途径，完成从初态到末态的压缩。其与环境交换的热为：



- A. -29930kJ; B. -29.93kJ; C. -19.95kJ; D. 29.93kJ

5、在 298K 及 101kPa 下， $C_3H_8(g)$ 、 $C_2H_4(g)$ 和 $CH_4(g)$ 的燃烧热分别为 $-2219.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-1410.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-890.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。反应



在 298K 及 101kPa 下的摩尔等压热效应为：

- A. $81.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; B. $-81.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
C. $4519.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; D. $-4519.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

6、一个只受外压力作用的单相体系，如果由 3 种物质混合组成，它们不发生化学反应，则描述该体系状态的独立强度变量数为：

- A. 3; B. 4; C. 5; D. 6

7、关于熵的性质，下面的说法不正确的是：

- A. 熵的数值与体系的历史无关;
B. 某些自发过程中可为体系创造出熵;
C. 熵变等于过程的热温商;
D. 体系的熵等于体系内部各部分的熵之和。

8、现有 4 个处于相同温度和压力下的理想稀溶液，即

- (1) 0.1mol 蔗糖溶于 80mol 水中，水蒸汽压为 p_1 ;
- (2) 0.1mol 萘溶于 80mol 苯中，苯蒸汽压为 p_2 ;
- (3) 0.15mol 葡萄糖溶于 80mol 水中，水蒸汽压为 p_3 ;
- (4) 0.1mol 尿素溶于 80mol 水中，水蒸汽压为 p_4 ;

下列关系中正确的是：

- A. $p_1 = p_2 = p_3 = p_4$; B. $p_2 \neq p_1 = p_3 = p_4$;
 C. $p_1 > p_2 \neq p_3 \neq p_4$; D. $p_2 > p_1 = p_4 > p_3$.

9、在表面过程中， $\Delta G_{\text{表}} = W'$ 的充要条件是：

- A. 等温等压; B. 等温等压、不做其他功;
 C. 等温等压、组成不变; D. 等温等压、组成不变、热力学可逆。

10、催化毒物数量虽少，但对催化剂影响很大。它的主要作用是：

- A. 破坏催化剂结构; B. 增大反应的活化能;
 C. 降低催化剂选择性和活性; D. 破坏催化剂的热稳定性。

二、简答题（本题共 28 分，每小题 7 分）

1、已知卡诺循环由四步构成，分别是等温可逆膨胀，绝热可逆膨胀，等温可逆压缩，绝热可逆压缩。请在 T-S 坐标系中描述这一循环，并作出简要说明。

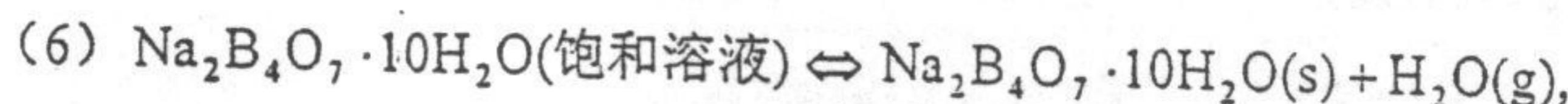
2、根据下表中所给数据，判断炼钢时的最佳脱氧剂，并简述理由。

物质	FeO	MgO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
$\Delta_f G_B^\ominus(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$	-244.34	-569.57	-363.20	-805.00	-1576.41	-838.90

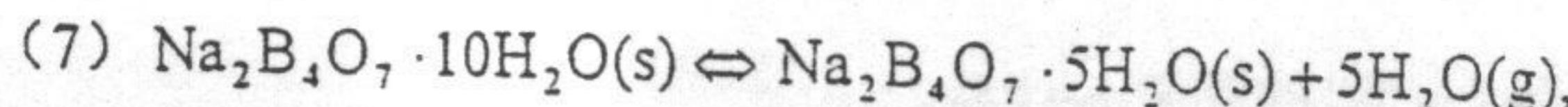
3、一些可作干燥剂的物质，在 20℃ 的蒸汽压如下：

- (1) NaOH(饱和溶液) \Leftrightarrow NaOH(s) + H₂O(g), $p_{H_2O} = 140Pa$
 (2) CaCl₂(饱和溶液) \Leftrightarrow CaCl₂ · 6H₂O(s) + H₂O(g), $p_{H_2O} = 808Pa$
 (3) NaBr(饱和溶液) \Leftrightarrow NaBr · 2H₂O(s) + H₂O(g), $p_{H_2O} = 1373Pa$
 (4) NaCl(饱和溶液) \Leftrightarrow NaCl(s) + H₂O(g), $p_{H_2O} = 1753Pa$
 (5) 90% H₂SO₄(水溶液), $p_{H_2O} = 0.7Pa$

在同样温度下，另两个平衡系统的蒸汽压为：



$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 2314 \text{ Pa}$$



$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 912 \text{ Pa}$$

为使硼砂 $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 不变质，最合适的干燥剂应选那些，为什么？

4、已知反应方框图如右图所示

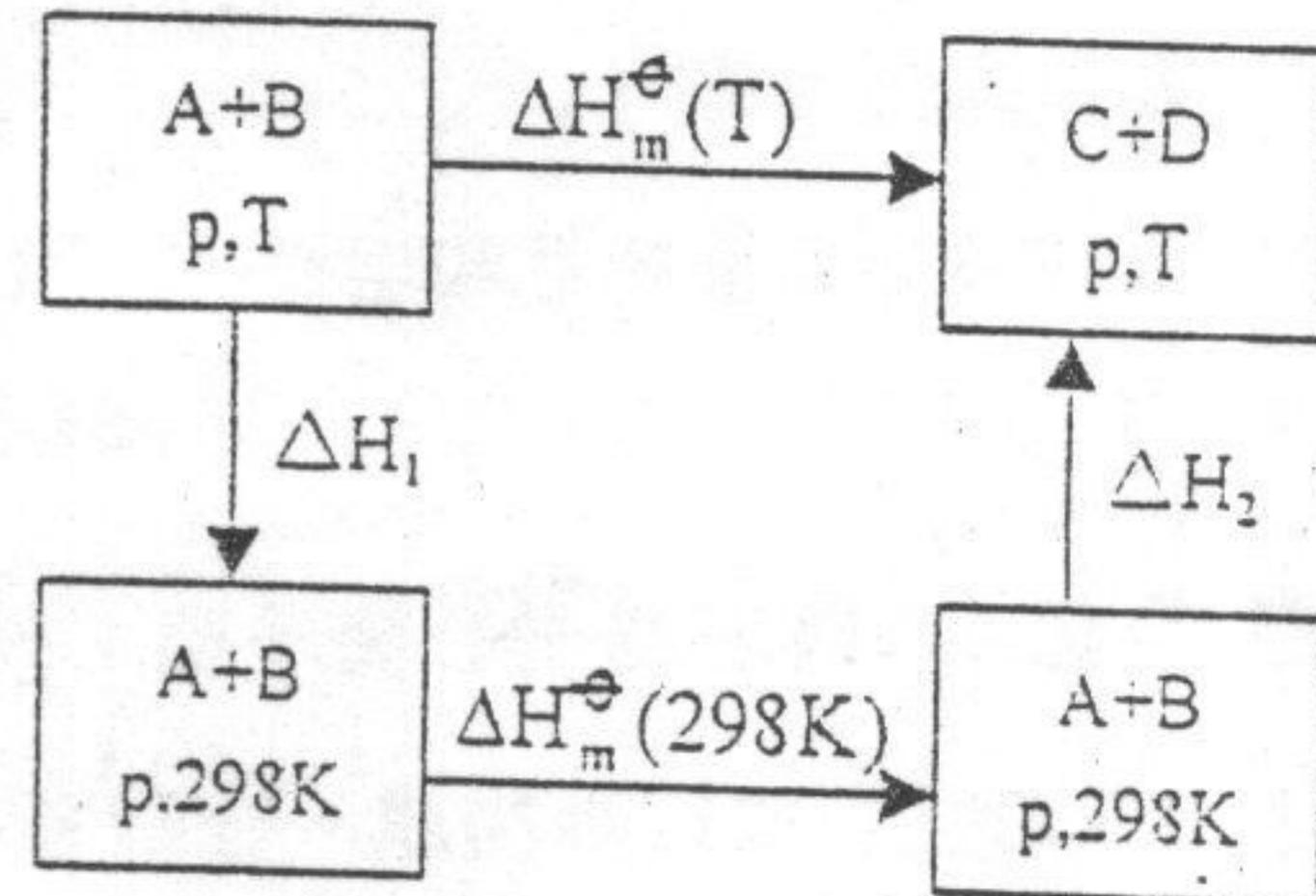
(其中 $T > 298\text{K}$)。并且

$$\left[\sum v_B \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p \right]_{\text{反应物}} < \left[\sum v_B \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p \right]_{\text{产物}}$$

试分析当

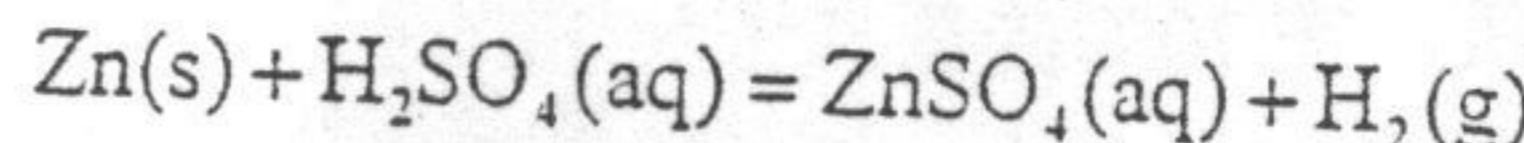
$$\Delta H_m^\ominus(298\text{K}) > 0 \text{ 或 } \Delta H_m^\ominus(298\text{K}) < 0$$

情况下 $\Delta H_m^\ominus(T)$ 的符号。



三、计算题（本题共 36 分，每小题 12 分）

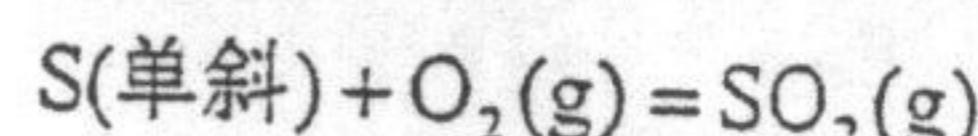
1、已知 298K、101kPa 下，电池反应为：



当反应进度为 1mol 时，体系做电功 144.0kJ，内能降低 180.3kJ。体系与环境交换的热效应是多少？视 H_2 为理想气体，且反应前后液、固相体积不变。

2、某反应的动力学方程为直线方程，其截距为 $2\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如果 8 秒内，反应物的浓度降低 $1/4$ ，该反应的速率常数是多少？

3、已知 298K 时物质的热力学数据如下表所示。求下列反应：



在 298K 标准态时，反应的熵变、总熵变及反应的标准平衡常数。

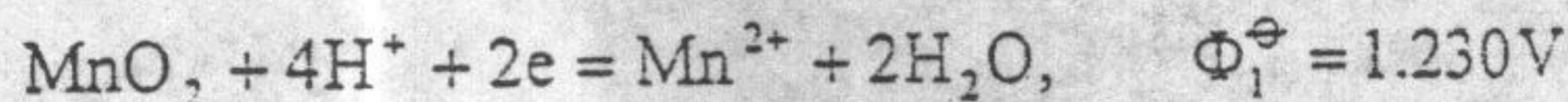
	S(单斜)	O ₂ (g)	SO ₂ (g)
S _B [⊖] / J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	32.55	205.03	248.53
Δ _f H _B [⊖] / kJ · mol ⁻¹	0.30	0	-296.90

四、选做题（本题共 16 分，每小题 8 分）

请在以下三个题中任选两题，并注明所选题号（未注明者，按做题次序批阅）。

1、已知 373.15K 时，斜方硫的标准熵为 36.65J · K⁻¹ · mol⁻¹，单斜硫的标准熵为 37.78J · K⁻¹ · mol⁻¹。1mol 斜方硫变为单斜硫时，体积增加 4.5×10⁻⁷m³。在此条件下，相变温度随压力的变化率为多少？

2、已知 25°C 时有如下数据：



试计算下列状态时，电池反应的 Δ_rG_m 值；并讨论用盐酸与二氧化锰反应制备氯气的可能性。

(1) 25°C、标准态；

(2) 25°C, a(Mn²⁺)=1, p(Cl₂)/p[⊖]=1,

m(HCl,aq)=12mol·kg⁻¹, γ(H⁺)=γ(Cl⁻)=γ_±=11

3、试用物理化学的原理，对你在生活或工作中遇到的一个实际问题，进行合理的分析（约 200~300 字）。