

北京航空航天大学

二 00 四年硕士试题

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、填空题 (本题共 40 分, 每空 2 分)

1. 1 mol 液态苯在 298 K 时, 置于弹式量热计中完全燃烧, 生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$, 并放热 3264 kJ。其定压热 Q_p 为_____。
2. 1 mol 单原子理想气体的 $\gamma = C_p/C_v$ 值为_____。
3. 在一具有导热壁的容器上部装有一可移动活塞; 当容器中同时放入锌块和盐酸, 令其发生化学反应时, 若以化学反应为系统, 则 W ____; Q ____; ΔU ____。
(填 “>0, <0 或 =0”)
4. 纯液体在常压下发生凝固, 在熵(S)、吉布斯函数(G)、凝固焓($\Delta_{\text{fus}}H$)和蒸汽压(p^*)各量中, 减少的是_____。
5. 氧气和乙炔气溶于水中的亨利系数分别为 $7.20 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1.33 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相同条件下, 在水中溶解度较大的是_____。
6. 在组成为 x_B 的 A、B 二元液体均相混合物中, 若 B 组分的偏摩尔体积变化量为 α 时, A 组分的偏摩尔体积变化量应为_____。

7. 系统中任意量的 ZnO(s) 、 Zn(g) 、 CO(g) 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 C(s) ，并建立反应平衡。
系统的独立组分数为____；相数为____；自由度数为____。
8. 已知 298 K 下反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 0.148。当 298 K $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的分压分别为 1000 kPa 和 100 kPa 时，反应的方向为____。
9. 445℃ 时 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的分解压为 2.35 kPa。该温度下防止 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 分解的氧气分压应为____。
10. 已知某化合物 B 的 $\Delta_f H_m^\theta(\text{B}, T) > 0$ ，当该化合物分解为单质时，分解反应的 $\frac{d \ln K^\theta}{dT}$ 为____（填“>0，<0 或 =0”）；升高温度时分解程度将____。
11. 质量摩尔浓度为 m 、离子平均活度系数为 γ_\pm 的 CaCl_2 水溶液中， CaCl_2 的活度 a 为____。
12. 液体在能被它润湿的 ($\theta < 90^\circ$) 毛细管中上升的高度，与该液体的表面张力 σ 成____；与毛细管半径 r 成____。
13. 一级反应的半衰期与 3/4 衰期的比 $t_{1/2} : t_{3/4} =$ ____。
14. 对峙反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$ 达平衡时，其正逆反应速率常数的关系为____。

二、简答题（本题共 50 分，每小题 10 分）

在以下 6 题中任选 5 题，并注明所选题号（未注明者，按次序在先者计分）。

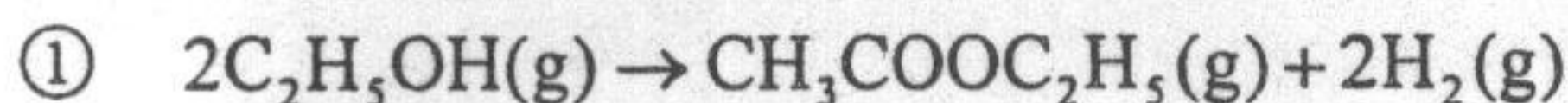
1、判断下列说法的正确性，并简述理由。

- (1) 在一可逆过程中熵值不变。
- (2) 吉布斯函数(G)是系统能做非体积功的能量。
- (3) 焓(H)是系统能以热的方式与环境交换的能量。

- 2、正确描述化学势的概念及其在相平衡和化学平衡系统中的意义。
- 3、由方程 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 可知, $\Delta_r G_m^\theta$ 与 K^θ 均是标准状态的量。这种说法对吗?
如不对, 请正确表述。
- 4、写出当稀溶液结晶只析出纯溶剂时的凝固点降低公式, 其中各物理量是什么?
欲用凝固点降低法测某有机物溶质的相对分子质量时, 应如何选择溶剂?
- 5、某复相催化反应 $A(g) + K \rightarrow P(g) + K$, 反应物 A 在催化剂 K 表面的吸附符合朗格缪尔 (Langmuir) 吸附等温方程, 产物 P 不吸附。试用朗格缪尔吸附等温方程分析, 当反应物 A(g) 的分压为低压、中压或高压时对吸附量的影响。
- 6、测量原电池电动势常采用对消法, 直接用伏特计测量可以吗, 为什么?

三、计算题 (本题共 48 分, 每小题 16 分)

- 1、在 454—475 K 温度范围内, 反应



的平衡常数与温度的关系如下:

$$\lg K^\theta = -\frac{2100}{T/K} + 4.67$$

已知 473 K 时乙醇的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta = -235.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求

(1) 473 K 时乙酸乙酯的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$;

(2) 反应①的 $\Delta_r S_m^\theta$ 。

- 2、常压下冰的熔点为 0°C , 摩尔熔化焓为 $60.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水和冰的热容分别为 $c_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $c_p(\text{H}_2\text{O}, s) = 2.000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在一处于常压下的绝热容器中, 将初态为 1 kg, 25°C 的水与 0.5 kg, -10°C 的冰混合。

(1) 确定系统的末态温度及固液相的质量。

(2) 求上述过程系统的 ΔH 和 ΔS 。

3、定容条件下，有机物 A(g) 异构化反应生成 B(g) 是一级反应。已知其速率常数为

$$k/s^{-1} = 5.4 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{122.59 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

(1) 求反应的活化能及指前因子；

(2) 若 150°C ，开始时系统中只有反应物 A，其压力为 100 kPa，当反应到 B 的分压为 40 kPa 时，需要多少时间？

四、选做题（本题 12 分）

在以下两题中任选一题，并注明所选题号（未注明者，按次序在先者计分）。

1、图 4-1 为水(A)－蔗糖(B)系统相图。

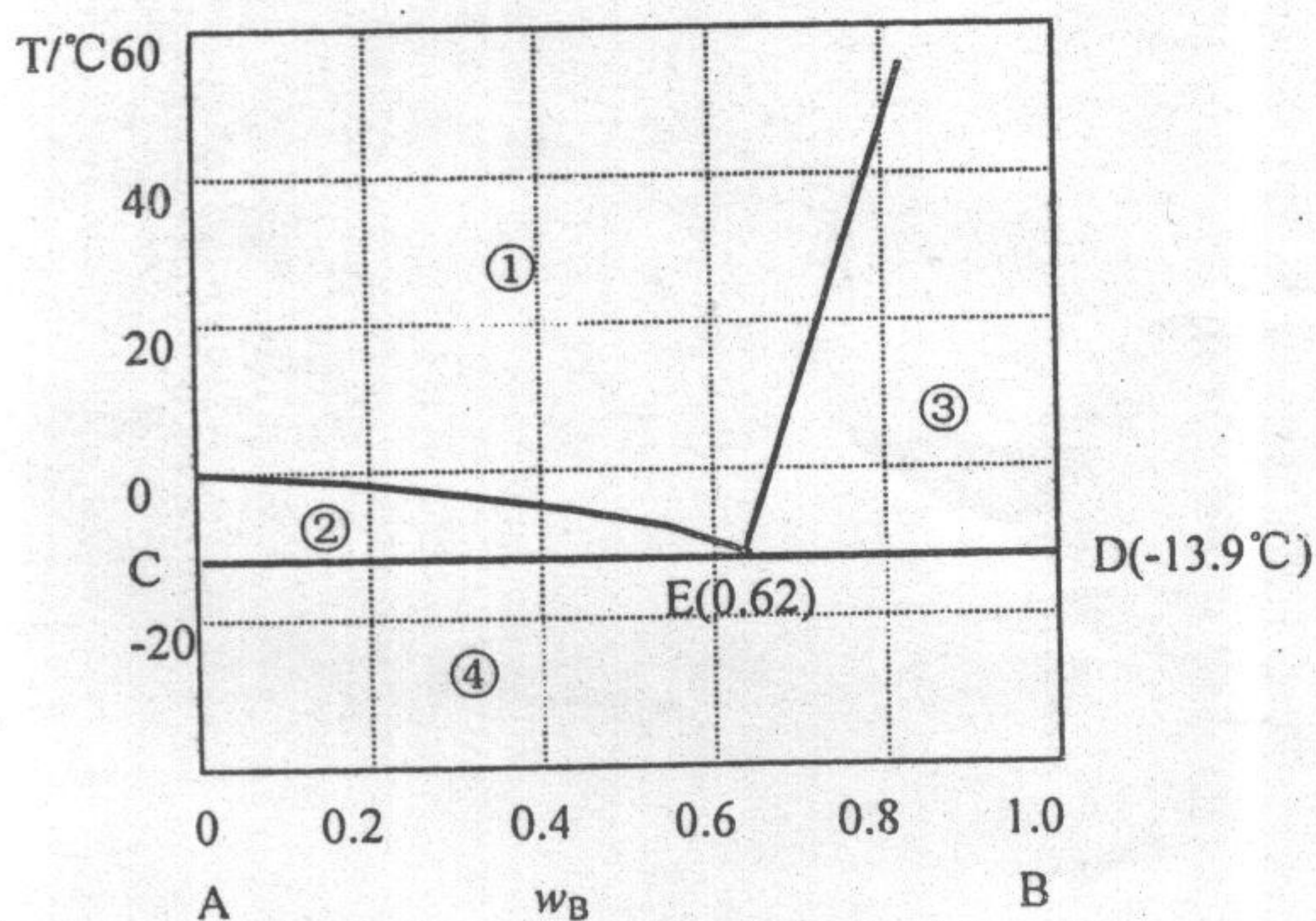


图 4-1

(1) 读相图后填下表:

相区	①	②	③	④	CED 线
相数					
聚集态及成分					
自由度					

注: 聚集态指物质的气、液、固三态(分别以 g,l,s 表示), 成分指纯 A, 纯 B 或(A+B)

(2) 将含糖 $w_B=0.20$ 的糖水从 30°C 直接降温冷却至 -10°C , 在图中表示出该冷却过程, 并判断是否可能得到含糖的冰。

2、已知下列电池



(1) 写出电极和电池反应;

(2) 已知 25°C AgBr 的活度积 $K_{sp}^{\theta} = 4.79 \times 10^{-13}$, $\varphi^{\theta}(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7996\text{V}$, 求

$\varphi^{\theta}(\text{Br}^- | \text{AgBr} | \text{Ag})$ 。