

# 北京航空航天大学 2006 年 硕士研究生入学考试试题

科目代码: 411

## 物理化学

(共 6 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 (本题共 40 分, 每题 2 分)

- 1、常温常压下  $O_2(g)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $H_2O(l)$  三者中  $C_{p,m}$  从小到大的顺序为 ( )
 

A. $H_2O(l)$ 、 $O_2(g)$ 、 $H_2O(g)$	B. $O_2(g)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $H_2O(l)$
C. $H_2O(l)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $O_2(g)$	D. $H_2O(g)$ 、 $H_2O(l)$ 、 $O_2(g)$
  
- 2、101 kPa、293 K 下, 水(A)与乙醇(B)混合成溶液时有氢键产生。乙醇的摩尔体积  $V_{m,B}$  与偏摩尔体积  $V_B$  间关系正确的是 ( )
 

A. $V_{m,B} = V_B$	B. $V_{m,B} > V_B$
C. $V_{m,B} < V_B$	D. 无法确定
  
- 3、一定温度下, 固体 B 的  $\alpha$  晶型密度大于  $\beta$  晶型的密度。  $\beta \rightarrow \alpha$  不可逆相变过程的  $\Delta_a^\beta G_m$  将随外压的降低而 ( )
 

A. 增大	B. 减小
C. 不能判断	D. 不变
  
- 4、刚性容器中, 发生  $H_2(g) + Br_2(g) = 2HBr(g)$  反应, 以整个容器为系统, 对系统热力学能  $U$  和熵  $S$  描述正确的是 ( )
 

A. $U$ 不变, $S$ 不变	B. $U$ 增加, $S$ 不变
C. $U$ 增加, $S$ 增加	D. $U$ 不变, $S$ 增加
  
- 5、系统温度降低时, 系统熵值 ( )

- A. 一定减小                      B. 一定增加  
C. 不可能增加                      D. 可能减小, 也可能增加
- 6、25 °C下, 恒容密闭容器中, 1 mol 萘(s)在过量的  $O_2(g)$ 中完全燃烧, 过程放热 5149.1 kJ。萘的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$  ( )
- A.  $|\Delta_c H_m^\ominus| = 5149.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                       B.  $|\Delta_c H_m^\ominus| < 5149.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
C.  $|\Delta_c H_m^\ominus| > 5149.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                       D. 不确定
- 7、用凝固点降低法测量溶质分子量时, 较合适的溶剂是 ( )
- A. 只能选水为溶剂                      B. 熔化焓较大、分子量较小的溶剂  
C. 只能选有机溶剂                      D. 熔化焓较小、分子量较大的溶剂
- 8、氯仿与丙酮形成具有最高恒沸点的恒沸混合物。精馏时 ( )
- A. 在气相可得到纯组分                      B. 在气液两相各得到一个纯组分  
C. 在液相可得到纯组分                      D. 在气液两相都得不到纯组分
- 9、常温常压下,  $I_2$ 溶于水和四氯化碳达平衡, 系统独立组分数  $C$ 、相数  $P$  和自由度  $F$  为 ( )
- A.  $C=2, P=2, F=1$                       B.  $C=3, P=2, F=1$   
C.  $C=2, P=2, F=0$                       D.  $C=3, P=2, F=2$
- 10、常压及温度  $T$ 下, 可逆电池工作时, 其热效应值等于该过程的 ( )
- A.  $T\Delta S$                       B.  $\Delta U$   
C.  $\Delta H$                       D. 非体积功
- 11、某固相完全不互溶的二元水-盐系, 其  $T-x$ 相图中有一共晶点。下列描述中不正确的是 ( )
- A. 共晶点处形成饱和水溶液、冰及盐晶体的三相平衡  
B. 定压下, 共晶转化温度改变时, 各相组成也改变  
C. 共晶点温度低于纯水的熔点  
D. 共晶线是一条恒温线

- 12、某化学反应  $\sum \nu_B(g) > 0$ ，一定温度下改变系统总压有 ( )
- A. 平衡常数减小                      B. 平衡逆向移动  
C. 平衡常数增大                      D. 平衡常数不变
- 13、在两块玻璃板间滴入一点水或一点汞时，使玻璃板容易分开的是 ( )
- A. 滴入一点水                      B. 滴入一点汞  
C. 都使拉开变易                      D. 都使拉开变难
- 14、加入表面活性剂使溶液表面张力降低时，溶液发生 ( )
- A. 活性剂在表面的浓度高于体相浓度                      B. 负吸附  
C. 活性剂在表面的浓度低于体相浓度                      D.  $(\partial\gamma/\partial c)_{T,p} > 0$
- 15、常温常压下，等物质的量的氯苯与溴苯混合形成理想液体混合物，其混合摩尔熵变  $\Delta S_m$  为 ( )
- A.  $-2R\ln 2$                       B.  $2R\ln 2$   
C.  $R\ln 2$                       D.  $-R\ln 2$
- 16、一定温度及压力下， $\Delta_r G_m < 0$  表明 ( )
- A. 正向自发且速率快                      B. 正向自发，且  $K^\theta > 1$   
C. 反应商  $J < K^\theta$                       D. 反应商  $J > K^\theta$
- 17、一定温度压力下，发生纯液态水凝固成冰的过程，表明 ( )
- A. 过程熵增，所以自发                      B. 过程放热，所以自发  
C.  $\mu_{H_2O}(s) < \mu_{H_2O}(l)$                       D.  $\mu_{H_2O}(s) = \mu_{H_2O}(l)$
- 18、若电池反应的  $\Delta H_m$  随温度升高而增加，则该电池的温度系数  $(\partial E/\partial T)_p$  与温度的关系为 ( )
- A.  $(\partial E/\partial T)_p$  与  $T$  无关                      B.  $(\partial E/\partial T)_p$  随  $T$  升高而增加  
C.  $(\partial E/\partial T)_p$  随  $T$  升高而减小                      D. 无法判断

19、在下列的叙述中正确的是 ( )

- A. 反应速率与反应物浓度都具有幂函数关系  
 B. 链反应都产生高能量高活性自由原子或自由基  
 C. 由  $k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$  可知, 所有反应速率都随温度升高而增大  
 D. 对峙反应达平衡时, 正逆反应活化能相等

20、平行反应(1)  $A \rightarrow D$ 、(2)  $A \rightarrow P$  的速率常数为  $k_1$ 、 $k_2$ 。当向真空容器中投入

A 反应至  $t$  时刻, 总有 ( )

- A.  $\frac{c_D}{c_P} = \frac{k_1}{k_2}$                       B.  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_2}{k_1}$   
 C.  $\frac{c_P}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$                       D.  $c_D = c_P$

## 二、简答题 (本题共 40 分, 每小题 8 分)

- 1、液态  $CS_2$  的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{ K}) > 0$ , 液态  $CS_2$  作为溶剂还能在常温下稳定存在而不发生分解吗, 为什么?
- 2、理想气体进行绝热不可逆压缩, 气体温度升高,  $\Delta S > 0$ ; 当以绝热不可逆膨胀回到初态时, 气体温度降低, 则  $\Delta S < 0$ 。此说法对吗, 为什么?
- 3、用  $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$  分析, 金属在较低温度下固态稳定, 而较高温度时液态稳定。
- 4、水槽中垂直插入一支玻璃管达平衡后, 对管中上升部分的液面加热时, 液面可继续上升, 对吗, 为什么?
- 5、对峙反应  $A(g) \rightleftharpoons P(g)$  的正、逆反应均服从阿伦尼乌斯方程。其正、逆反应活化能与温度无关, 且  $E_{a+} - E_{a-} > 0$ ,  $A_+ / A_- > 1$ 。试作出速率常数对数与温度倒数关系的示意图, 并由图分析正、逆反应的适宜温度。

## 三、计算题 (本题共 54 分, 每小题 18 分)

- 1、碳酸氢铵是我国目前生产使用的主要化肥, 但保存不好时易分解:



已知：常温下分解反应的标准摩尔焓变为  $167.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；标准摩尔熵变为  $474.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。试从以下几方面进行分析。

- (1) 现将  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  放入一真空容器。根据相律，求分解反应达平衡时系统的独立组分数和自由度；
- (2)  $25^\circ\text{C}$  下将  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  放入一真空容器，求分解反应达平衡时反应的  $K_p^\ominus$  及平衡总压（设气体为理想气体）；
- (3) 温度升高时系统平衡总压如何变化？（设  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  在讨论温度范围内为常数。）
- (4) 上述 (2) 所求平衡总压与容器的体积是否有关，为什么？

2、已知甲苯的正常沸点为  $383 \text{ K}$ ，正常沸点下的汽化热为  $361.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并视其蒸气为理想气体。

- (1)  $1 \text{ mol}$  液态甲苯在正常沸点下完全汽化，求过程的  $Q$ 、 $W$ ，甲苯的  $\Delta H$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  以及  $\Delta S_{\text{环境}}$ ；
- (2) 将初态同上的甲苯放入真空箱中完全汽化为同温同压的蒸气，求上述各量；
- (3) 用什么函数怎样判断上述过程的自发性？

3、分解反应： $\text{A}(\text{g}) \rightarrow 2\text{B}(\text{g})$  视为单向一级反应。将一定量的  $\text{A}(\text{g})$  迅速放入一恒温恒容反应器中，在  $553 \text{ K}$  及  $578 \text{ K}$  下测量时刻  $t$  的总压  $p$  和完全反应后总压  $p_\infty$ ，数据如下表所示：

	$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	$p/\text{kPa}$	$p_\infty/\text{kPa}$
(1)	553	454	2.476	4.008
(2)	578	320	2.838	3.554

求  $553 \text{ K}$  下反应的半衰期，并计算反应的活化能（设活化能与  $T$  无关）。

## 四、选做题 (本题 16 分)

在以下两题中任选一题, 并注明所选题号 (未注明者, 按次序在后者计分)。

1、25°C 下电池  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}|\text{OH}^-(a)|\text{O}_2(p)|\text{Pt}$

其电池电动势的温度系数  $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = 3.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 标准电极电势为

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}|\text{OH}^-}^\ominus = 0.344 \text{ V}, \quad \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

问: 已知 25°C 下,

- (1) 写出电极和电池反应;
- (2) 金属银插在碱性溶液中时是否被空气中的  $\text{O}_2$  氧化 (按空气中氧含量为 21% 计算)?
- (3) 求  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解温度 (设  $p_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = p^\ominus$ , 且反应的  $\sum \nu_B C_{p,m} \approx 0$ )。

2、常压下水(A)与苯酚(B)液相部分互溶。30.0°C 时, 苯酚在水中的饱和溶解度

(质量分数浓度) 为  $w_B = 0.0875$ ; 水在苯酚中的饱和溶解度为  $w_A = 0.301$ ;

最高会溶温度为 66.8°C, 饱和溶解度达  $w_B = 0.345$ 。

- (1) 根据所给数据画出水与苯酚液-液系统相图的示意图, 并在图中标记出题给数据及各相区;
- (2) 30.0°C 时 320 g、组成为  $w_B = 0.600$  的水-苯酚系统平衡时, 两液相的质量各为多少?
- (3) 在上述系统中再加入 100 g 水达平衡后, 两液相的质量各为多少?