

北京航空航天大学 2007 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、恒压绝热的系统中, 发生电解水反应, 系统的 ()

- A. $\Delta H = 0$ B. $\Delta U = 0$
C. $\Delta S = 0$ D. ΔH 、 ΔU 、 ΔS 都不为零

2、公式 $S = k \ln \Omega$ 中 ()

- A. Ω 为数学几率 B. Ω 为热力学几率
C. 总有 $\Omega < 1$, $S < 0$ D. S 与温度无关

3、温度对纯物质熵的影响与其热容的关系是 ()

- A. $\frac{dS_m}{dT} = C_m$ B. 热容愈小影响愈大
C. 与热容无关 D. 热容愈大影响愈大

4、下列关系中, 正确的是 ()

- A. $\frac{d \ln K_c^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\theta}{RT^2}$ B. $\frac{d K_p^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$
C. $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_{C(B)}}$ D. $\Delta G_m^\theta(T) \approx \Delta G_m^\theta(298K)$

5、反应 $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO(g)$ $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 总随温度升高而 ()

- A. 增大 B. 减小
C. 不变 D. 无法判断

C. 一定随温度升高的 D. 无法判断

14、过饱和蒸气存在的原因是 ()

- A. 气泡蒸气压低于平面液体蒸气压
- B. 气泡蒸气压高于平面液体蒸气压
- C. 液滴蒸气压低于平面液体蒸气压
- D. 液滴蒸气压高于平面液体蒸气压

15、灰尘落入某盐的水溶液时盐结晶析出，其界面张力的关系为 ()

- A. $\gamma(\text{尘}-\text{盐}) < \gamma(\text{尘}-\text{液})$
- B. $\gamma(\text{尘}-\text{液}) < \gamma(\text{盐}-\text{液})$
- C. $\gamma(\text{尘}-\text{盐}) > \gamma(\text{尘}-\text{液})$
- D. $\gamma(\text{尘}-\text{盐}) = \gamma(\text{尘}-\text{液})$

16、某非电解质溶液组分 A 的活度系数 $\gamma_A < 1$ ，且 $\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{a_A}{x_A} = 1$ ，所以有 ()

- A. $p_A < p_A^* x_A$
- B. $p_A < k_A x_A$
- C. $p_A > p_A^* x_A$
- D. $p_A > k_A x_A$

17、非电解质溶液中溶质 B_1 的活度 $a_{B_1} = \gamma_{B_1} \frac{b_{B_1}}{b^\theta}$ ，电解质溶液中溶质 B_2

($M_{\nu_+} A_{\nu_-}$) 的活度 ()

- A. $a_{B_2} = (\nu_+ + \nu_-) \gamma_{\pm} \frac{b_{B_2}}{b^\theta}$
- B. $a_{B_2} = (\gamma_{\pm} \frac{b_{B_2}}{b^\theta})^{(\nu_+ + \nu_-)}$
- C. $a_{B_2} = (\nu_+ + \nu_-) (\gamma_{\pm} \frac{b_{B_2}}{b^\theta})^{(\nu_+ + \nu_-)}$
- D. $a_{B_2} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) (\gamma_{\pm} \frac{b_{B_2}}{b^\theta})^{(\nu_+ + \nu_-)}$

18、下列描述中正确的是 ()

- A. 反应达平衡时，正逆反应活化能相等
- B. 温度对反应速率的影响程度与反应的活化能有关
- C. 反应达平衡时正逆反应速率常数相等
- D. 使用催化剂可以提高平衡产率

19、氢气与氧气在常温下几乎不反应，但 600°C 以上则可发生爆炸，说明 ()

- A. 常温非自发，高温自发 B. 升温使增加 $K^{\ominus}$ ，反应程度提高
C. 升温提高了反应速度 D. 升温使增加 $K^{\ominus}$ ，并提高了反应速度

20、指前因子一定时， 298K 下若反应的活化能降低 $4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，反应速率约为原速率的 ()

- A. 5 倍 B. 4 倍
C. 10^4 倍 D. 2 倍

二、简答题 (本题共 42 分，每小题 7 分)

在以下 8 题中任选 6 题，并注明所选题号 (未注明者，按次序在先者计分)。

1、由 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 可知，只要化学反应在刚性容器中进行，体积功

$W = 0$ ， $\therefore \Delta(pV) = 0$ ， $\Delta H = \Delta U$ 。这种说法对吗？请解释。

2、外压增加时，铋的熔点降低。这与多数金属的情况刚好相反，解释原因。

3、通常，温度升高时，分子吸收能量跃迁，可占有更多的能级，则系统 S 值增加。那么，是否存在温度降低但系统熵值增加的过程？举例说明。

4、尽管空气中水的蒸气压小于同温度下水的饱和蒸气压，但是原本干燥的纸

张仍然变得潮湿了，请用开尔文方程 $\left(\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r}\right)$ 解释原因。

5、一定温度下，稀溶液中溶质 B 的化学势与 B 在液相中浓度的关系既可表示

为： $\mu_B(l) = \mu_B^{\ominus}(l) + RT \ln x_B$ ，也可表示为 $\mu_B(l) = \mu_B^{\ominus}(l) + RT \ln \frac{c_B}{c^{\ominus}}$ 。因为

$x_B \neq c_B$ ，所以二式中 $\mu_B(l)$ 的值也不同，对吗？简要说明。

6、化学反应速率方程可由质量作用定律给出，如反应 $A + B = P$ 的 $v = kc_A c_B$ ，

所以反应级数总为正整数。该说法是否正确，为什么？举例说明。

7、丁铎尔效应是由光的什么作用引起的？其强度与入射光的波长有什么关系？粒子大小在什么范围内可观察到明显的丁铎尔效应？

8、制备 AgI 溶胶时，三支烧杯盛有 25ml ， $0.016\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液，分别加入 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaI 溶液 60ml ， 80ml ，和 100ml 。

- (1) 三种不同加入量的烧杯中各有什么现象?
- (2) 写出生成溶胶的胶团结构表达式?
- (3) 溶胶中加入直流电压, 胶体粒子如何运动?

三、(本题 18 分)

已知苯在 100 kPa 下沸腾温度为 80.1°C。25°C 下液态及气态苯的标准摩尔熵为 $172.35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $269.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 液态及气态苯的定压摩尔热容为 $135.77 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $81.67 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并取 $\frac{dC_{p,m}}{dT} = 0$ 。求:

- (1) 100 kPa、80.1°C 下苯的摩尔气化熵、摩尔气化焓及摩尔气化吉布斯函数;
- (2) 100 kPa、25°C 下的摩尔气化焓及摩尔气化吉布斯函数变。

四、(本题 18 分)

N_2O 热分解反应: $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。定容下测得半衰期与 N_2O 的初始压力成反比。967 K 下, 当 $p_0(\text{N}_2\text{O}) = 156.787 \text{ kPa}$ 时, $t_{1/2} = 380 \text{ s}$; 1030 K 下, 当 $p_0(\text{N}_2\text{O}) = 47.996 \text{ kPa}$ 时, $t_{1/2} = 212 \text{ s}$ 。

- (1) 判断反应级数;
- (2) 计算反应的活化能;
- (3) 求 1000 K 下, $p_0(\text{N}_2\text{O}) = 101.325 \text{ kPa}$ 时反应掉 75% 所需要的时间。

五、(本题 18 分)

1000K 时, 反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ 由 $\Delta_r G^\theta = -10.307 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和右

与 $\text{C}(\text{s})$ 反应的气体, 其体积百分数分别为: CH_4 10%、 H_2 80%、 N_2 10%。

- (1) 求 1000K 下反应的标准平衡常数 K^θ ;
- (2) 讨论定温下总压对该反应移动方向的影响; 并计算 1000K 及题给组成下, 要形成甲烷, 需加多大压力?
- (3) 上述温度及压力下, 若除去 N_2 , 能否增大 K^θ , 提高 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的产率?

六、选作题（本题 14 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、25℃下有电池： $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HI}(a) | \text{AuI}(s) | \text{Au}(s)$ 。

当质量摩尔浓度 $b(\text{HI}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时， $\gamma_{\pm}(\text{HI}) \approx 1$ ， $E = 0.97 \text{ V}$ ；

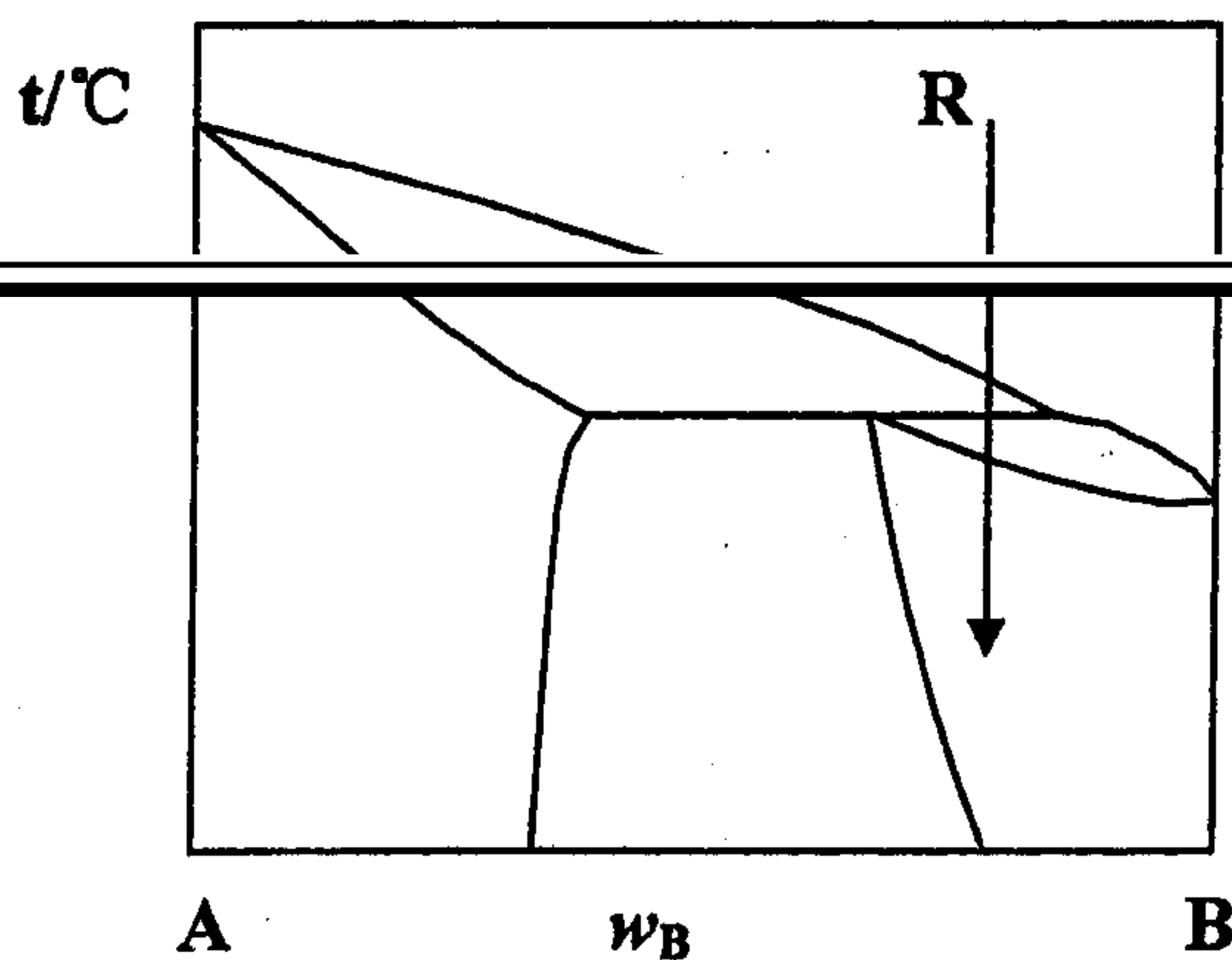
当质量摩尔浓度 $b(\text{HI}) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时， $E = 0.41 \text{ V}$ ；

已知 $\varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.68 \text{ V}$ 。

- (1) 写出电极和电池反应；
- (2) 求 $b(\text{HI}) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的 $\gamma_{\pm}(\text{HI})$ ；
- (3) $\text{AuI}(s)$ 的活度积 K_{sp} 。

2、图为氧化物 A 及氧化物 B 的固液相图。

- (1) 在相图中标出各个相区；
- (2) 写出转熔线所描述的三相平衡关系；
- (3) 画出系统 R 的冷却曲线（步冷曲线），并注明相变情况；



题四-2 图