

北京航空航天大学

二〇〇三年硕士生试题

题单号: 411

物理化学 (共4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)。

本试题最后一题为选作题

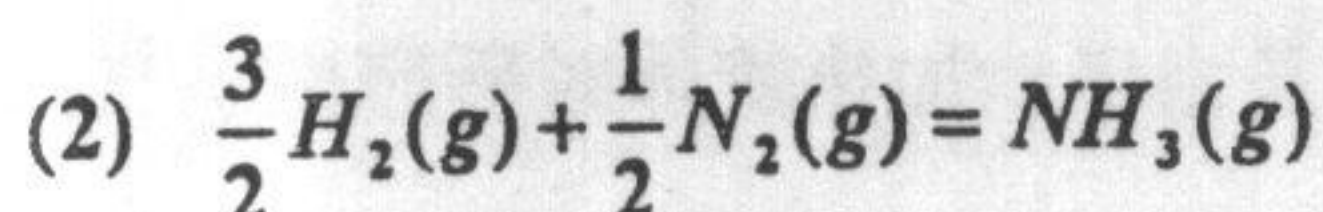
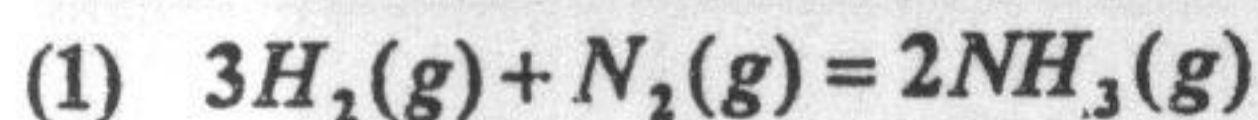
一、填空题 (本题共 50 分, 每空 2 分)

1、热力学状态函数与状态间的关系为____; 状态函数的变化量与实现过程的具体途径____。

2、定压且不做非体积功条件下, 化学反应热效应与反应焓变值的关系为____; 根据基尔霍夫定律 $\left[\frac{\partial(\Delta_r H_m)}{\partial T} \right]_p = \text{_____}$; 定压下随温度升高, 反应的 $\Delta_r H_m$ 值的变化是_____。

3、在绝热钢瓶中, 氢气与氧气作用生成水蒸汽。对反应体系而言, 在 U 、 H 、 S 和 G 四个量中不变的是____; 增加的是____; 不能确定的是_____。

4、对如下反应(1)和(2):



摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_{m,1}$ 与 $\Delta_r G_{m,2}$ 的关系为____; 热力学平衡常数 K_1^θ 与 K_2^θ 的关系为_____。

- 5、二元液体混合物中，B 组分的偏摩尔体积表示为____；其物理含意为____；该混合物的体积与各组分偏摩尔体积间的关系为____。
- 6、将氮气与氢气按 1:3 的摩尔比投放于一真空反应器中，当反应达平衡时，反应体系的独立组分数 C 为____，自由度 f 为____；若按同样比例在 450°C 下投放于该反应器中，当反应达平衡时，体系自由度 f 为____；若按任意比例在 450°C 下投放于该反应器中，当反应达平衡时，体系自由度 f 为____。
- 7、构成可逆电池的充要条件有(1)____；(2)____。
- 8、设有一表面张力为 σ 、直径为 d 的肥皂泡，其附加压力 Δp 为____。
- 9、三分子反应 $2\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{P}$ ，反应速率与反应物浓度的关系为____，其反应级数为____。
- 10、链反应常分为三个阶段，分别为____、____和____。

二、判断正误，并简述理由题（本题共 40 分，每小题 8 分）

- 1、在 101kPa 、 60°C 下，水蒸气凝结成液态水为吉布斯函数减小的过程，因此为自发过程；但该过程也是熵减过程，违反熵增加原理，所以又是违反热力学第二定律的过程。
- 2、由两种温度相同的纯液体混合成理想溶液时，无热效应产生。根据 $\Delta S = Q/T$ 可知，混合熵也为零。
- 3、对定温气相反应 $\text{A}+\text{B}=2\text{Y}+\text{Z}$ ，若反应器内存在一不参与反应的气体 X，则不会对产率有影响。
- 4、过热液体的产生，主要是由于：加热液体时所产生小气泡的饱和蒸气压，较同温度的平面液体的饱和蒸气压低的缘故。
- 5、对于确定的合成反应，选择适当的催化剂，可缩短反应时间，提高平衡产率。

三、计算题（本题共 48 分，每小题 16 分）

1、石灰石烧石灰的反应为：



已知 298 K 下的热力学数据如下所示，并设反应的标准摩尔焓变随温度的变化可忽略不计。

物质	CO ₂ (g)	CaO(s)	CaCO ₃ (s)
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.5	-635.5	-1206.9
$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-394.4	-604.2	-1128.8

求欲使 CO₂ 的平衡分压达到 101.3 kPa 时，所需的热力学温度。

2、已知液态氨在 17℃ 的饱和蒸气压为 778.2 kPa，摩尔蒸发焓为 21.68 kJ·mol⁻¹。

现有 1 g 液态氨在 17℃、778.2 kPa 条件下，蒸发为氨气(设为理想气体)，然后在绝热条件下向真空膨胀至体系压力为 101.3 kPa。求上述整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

3、定容条件下双光气分解反应 $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$ 为一级反应，并设

为理想气体体系。在不同温度下，将不同初始压力的双光气置于一真空反应器内，测得反应的实验数据如下：

280℃	t/s	0	751
	p(体系)/Pa	2003.8	2710.4
305℃	t/s	0	320
	p(体系)/Pa	1777.1	2838.4

试求反应的活化能及 295℃ 时反应的半衰期。

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、已知液体 Ni 在 1606℃ 下的饱和蒸气压为 0.0133kPa，在 1805℃ 下的饱和蒸气压为 0.133kPa，Ni 的熔化热为 $17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试根据所给数据估算 Ni 的摩尔升华热。
- 2、蒸气压测量得到 25℃、标准压力下， $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CdCl_2 水溶液中离子平均活度系数为 0.228；由查表知 25℃ 下标准电极电势数据： $\varphi^\theta(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0.403\text{V}$ ， $\varphi^\theta(\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0.222\text{V}$ 。写出下列可逆电池的电极和电池反应，并求 25℃ 时电池的电动势 E 和标准电动势 E^θ 。

