

北京航空航天大学 2005 年

硕士研究生入学考试试题

科目代码: 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)。

一、填空题 (本题共 40 分, 每空 2 分)

- 1 mol 单原子理想气体, 从 300 K 时绝热压缩到 500 K, 其焓变为_____。
- 一定温度下, 同一气体物质的定压摩尔热容 C_p 与定容摩尔热容 C_v 之间的关系为_____。
- 在 U 、 W 、 C 、 C_p 、 n 及 S 各量中, 不是状态函数的为_____。
- 理想气体绝热可逆膨胀过程其压强和体积的关系为 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ (其中 $\gamma = C_p / C_v$) ; 对同一过程, 其温度和体积的关系为_____。
- 若规定温度 T 时, 标准态下稳定单质的焓值为零, 则该单质的热力学能为_____。(填“正, 负或 0”)
- 在 -20°C 和 101 kPa 下, 1 mol 过冷水结成冰。当以 1 mol H_2O 为系统时, 系统、环境及总熵变分别为_____, _____及_____(填“ >0 , <0 或 $=0$ ”)
- 定温定压下, 由纯液体混合形成理想液体混合物时, 其中组分 B 的偏摩尔量与 B 的摩尔量之间的大小关系为 G_B _____ $G_{B,m}$ 、 S_B _____ $S_{B,m}$ 、 H_B _____ $H_{B,m}$ 。
- 一定温度下, 将相同质量的非电解质溶质 A 和 B 分别溶于某溶剂时, 引起的凝固点降低分别为 ΔT_A 和 ΔT_B , 且有 $\Delta T_A > \Delta T_B$, 则 A 和 B 的摩尔质量 M_A 和 M_B 的大小关系为_____。

9、已知物质的 $(\frac{\partial V_m}{\partial T})_p > 0$ ，则 $(\frac{\partial S_m}{\partial p})_T$ _____ 0，即一定温度下增大压强时，该物质的摩尔熵将_____。

10、标准状态下，红辰砂 (α -HgS) 与黑辰砂 (β -HgS) 的转化反应: (α -HgS) = (β -HgS) 的 $\Delta G_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 980 - 1.456T / \text{K}$ 。则定温定压下由红辰砂转化至黑辰砂为_____热(填“吸”或“放”)、且熵_____ (填“增”或“减”)的过程；在 100°C 时的稳定相为_____。

11、在 25°C 时，若要使电池 $\text{Pb(Hg)}(a_1) | \text{Pb(NO}_3)_2(\text{aq}) | \text{Pb(Hg)}(a_2)$ 的电动势 E 为正值，则在两极汞齐中 Pb 的活度 a_1 与 a_2 的大小关系为_____；电池反应为_____。

12、根据范特霍夫经验规则，一般化学反应温度每升高 10°C 速率约增至原来的 2~4 倍。对在 298 K 左右服从此规则的化学反应，其活化能范围约在_____之间。

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、定温定压下某气体反应系统达到平衡时， $\Delta_r G_m = 0$ 。根据 $\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta(T)$ ，可否推得 $K^\theta(T) = 1$ ，请解释原因。

2、指出下列化学势等温式的适用对象，并写出等温式中 μ_B^θ 的表示式。

$$(1) \mu_B(l, T, p) = \mu_B^\theta(l, T, p) + RT \ln x_B; (0 < x_B < 1)$$

$$(2) \mu_B(l, T, p) = \mu_B^\theta(l, T, p) + RT \ln x_B; (x_B \rightarrow 1)$$

$$(3) \mu_B(l, T, p) = \mu_B^\theta(l, T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta}; (x_B \rightarrow 0)$$

- 3、利用克拉佩龙(Clapeyron)公式及克-克方程分析纯物质熔点随外压的变化，及其凝聚态饱和蒸气压随温度的变化。
- 4、电池： $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$ ，其中 $m_1 \neq m_2, p_1 \neq p_2$ ；该电池是否能构成可逆电池，为什么？如不能，应怎样调整，调整后的电池图示为何？
- 5、空气中一横卧的毛细管，内装有一定量的润湿性液体，当毛细管左端液体被加热时，管内液体将会发生怎样的移动，为什么？
- 6、反应活化能愈大表示反应分子愈易活化还是愈不易活化，活化能愈大的反应受温度的影响愈大还是愈小，为什么？

三、计算题（本题共 48 分，每小题 16 分）

1、已知 25℃ 时下列热力学数据：

| 物质 | $\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{C}(\text{石墨})$ | $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ | $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 0 | 0 | 0 | -238.7 | -200.7 |
| $S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 130.57 | 205.03 | 5.740 | 127.0 | 239.7 |

计算（1）25℃ 下液态甲醇的标准摩尔生成吉布斯函数变 $\Delta_f G_m^\theta(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$ ；

（2）25℃ 下甲醇的标准摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta$ ；

（3）设计可逆过程，求 25℃ 下甲醇的饱和蒸气压。

2、甲烷是钢铁表面渗碳处理时最好的渗碳剂之一，高温反应为：

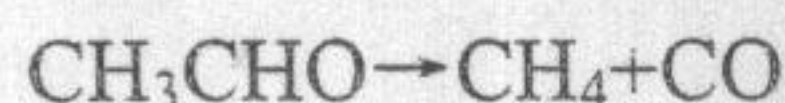


$$\Delta_r G_m^\theta(T) = [90165 - 109.56(T/\text{K})] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

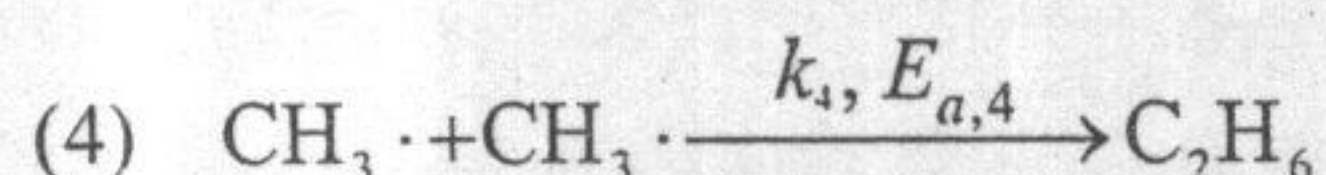
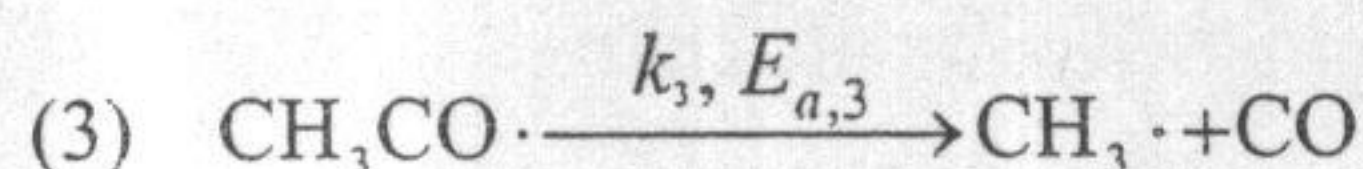
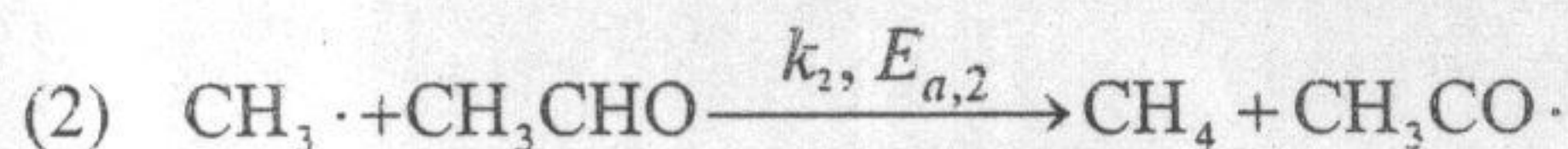
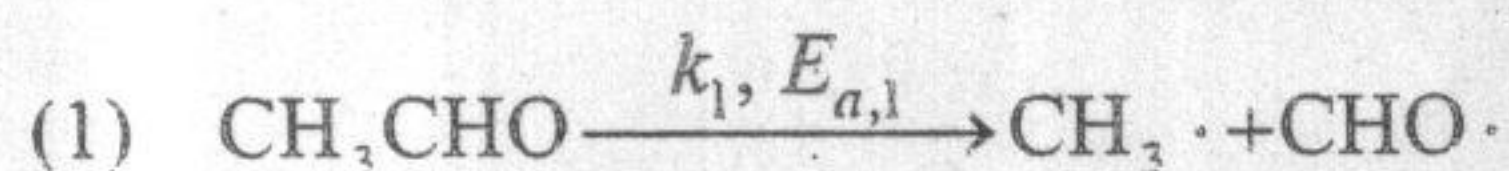
（1）求 500℃ 时该反应的平衡常数 K^θ ；

（2）设 500℃ 下，总压分别为标准压强及 1/2 标准压强，反应达平衡时，计算甲烷的分解百分率。

3、高温定容条件下，乙醛气相热分解反应为：



其机理如下：



(1) 利用稳态近似法推导：以 CH_4 的生成速率表示的乙醛热分解反应的速率方程：

(2) 导出分解反应的表现活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系？

四、选做题（本题 12 分）

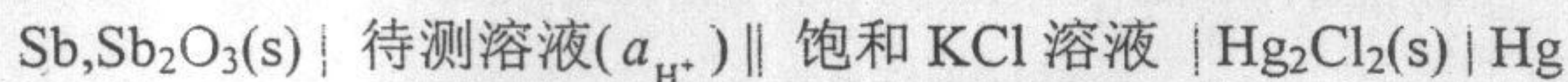
在以下两题中任选一题，并注明所选题号（未注明者，按次序在先者计分）。

1、已知在 0°C 附近，水和冰的密度分别为 $0.9998 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $0.9168 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，冰的质量熔化焓为 $333.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ；并设密度及质量熔化焓在讨论温度范围内为常数。计算：

(1) 0°C 时冰的熔点随压强的变化率；

(2) 在 -0.35°C 的气温下，要使冰熔化所需要的最小压强。

2、已知下列电池在 25°C 下， $\text{pH}=3.98$ 时 $E=0.228 \text{ V}$ 。



(1) 写出电极电池反应；

(2) 请导出 25°C 下待测溶液 pH 值与电池电动势 E 的关系式，

并求当 $E=0.288 \text{ V}$ 时，待测溶液的 a_{H^+} 。