

北京航空航天大学 2008 年
硕士研究生入学考试试题

科目代码: 911

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)。

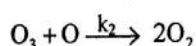
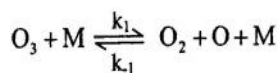
一、填空题 (本题共 40 分, 每题 2 分)

- 1、由 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$, 可以推得组成固定的理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T =$ ____; 这意味着 ____。
- 2、从相同的始态出发, 理想气体经等温可逆膨胀或绝热可逆膨胀, 达到同一终态体积。二过程比较, 末态压强及做功的大小关系为 $p_2(\text{等温})$ ____ $p_2(\text{绝热})$; $W(\text{等温})$ ____ $W(\text{绝热})$ 。
- 3、当温度有较大幅度升高时, 若化学反应的摩尔焓变增加, 则摩尔熵变将 ____; 摩尔吉布斯函数变将 ____。(增加、减小、不变、不定)
- 4、宏观热力学给出的熵的定义式为 $dS =$ ____; 统计意义上熵的定义式为 $S =$ ____。
- 5、苯甲酸在苯中以双分子缔合形态存在, 在水中以单分子形态存在, 一定温度分配平衡时, 浓度分别为 $c_{\text{B}, \text{H}_2\text{O}}$ 、 $c_{\text{B}, \text{苯}}$ 。分配系数表示为: ____。
- 6、对于标准摩尔生成焓等于零的指定单质, 其标准摩尔熵 ____, 标准摩尔生成吉布斯函数 ____。(=0、>0、<0)
- 7、A、B 二组分在 α 、 β 两相中达平衡, 二组分在两相的化学势 $\mu_A(\alpha)$ 、 $\mu_B(\alpha)$ 、 $\mu_A(\beta)$ 、 $\mu_B(\beta)$ 之间的关系满足 ____ 和 ____。

- 8、 T, p 下, 在 A、B 二组分混合形成的理想液态混合物中, B 的浓度为 x_B , 则 B 的偏摩尔体积 V_B 与纯 B 的摩尔体积 $V_{m,B}^*$ 间关系为____; B 的偏摩尔吉布斯函数 G_B 与纯 B 的摩尔吉布斯函数 $G_{m,B}^*$ 间关系为____。
- 9、20℃时将葡萄糖、食盐、醋分别溶于水配成同浓度 c_B 的稀溶液, 三份溶液所产生渗透压的大小关系为____。
- 10、定压下, 随温度升高, 纯液体摩尔蒸发焓将____; 理由是____。
- 11、 CO_2 的临界温度为 31℃, 临界压力为 7.4 MPa。以 CO_2 为超临界萃取剂时, 试举出它的两个优点: ____和____。
- 12、水与苯酚部分互溶形成共轭溶液, 32.5℃时, α 、 β 两相中苯酚的质量分数分别为 0.08 和 0.70。同温度下, 水与苯酚按 1:1 的质量比混合时, β 相质量是 α 相质量的____倍。
- 13、常压下, 三氯化铁水溶液中, FeCl_3 部分水解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 该系统的独立组分数为____; 自由度为____。
- 14、质量摩尔浓度为 b 的电解质 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液, 测定其离子平均活度为 $a_{\pm}$, 则其离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 为____。
- 15、实现反应 $2\text{AuI}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Au}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$ 的电池, 其电池图式为____。
- 16、 T 温度下, 某可逆电池中反应热为 Q , 所做电功为 W' 。当在溶液中实现该反应 $W'=0$ 时, 反应的焓变为____, 吉布斯函数变为____。
- 17、已知 25℃下水的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 欲使表面张力降低, 可采用的方法有____、____等。
- 18、 T 温度下, 饱和蒸汽压为 p^* 、摩尔质量为 M 、表面张力为 γ 、密度为 ρ 的纯液体中, 产生一半径为 r 的气泡, 该气泡的饱和蒸汽压 p_r 为____;

19、反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的机理如下，其中 $k_2 \ll k_1, k_{-1}$ ，以平衡态法推导速率方程，

$\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt}$ 为_____。



20、19 题以稳态近似法推导速率方程， $\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt}$ 为_____。

二、问答题（本题共 35 分，每小题 7 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、由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus(T)$ 可否认为： $K^\ominus(T) > 1$ 的反应， $\Delta_r G_m^\ominus$ 总随 T 升高而减小。

2、 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是气体摩尔数减小的反应，即为熵值减小的反应。

由熵增加原理可知，隔离系统中该反应不能自发，对吗，为什么？

3、30℃时，乙醚—丙酮形成的溶液中，丙酮的蒸汽压满足 $p_B = k_B a_B$ ， $a_B = \gamma_B x_B$ 。

请问：如何根据一系列 $x_{B,1}, x_{B,2}, x_{B,3}, \dots$ 所测得的 $p_{B,1}, p_{B,2}, p_{B,3}, \dots$ 求得亨利系数

k_B 值？

4、指出参与电池反应物质的浓度是否对电池电动势、标准电动势及电池温度系数产生影响，如何影响？

5、从化学势的角度解释，降温过程产生过饱和溶液现象的原因。

6、将 FeCl_3 水溶液加热水解得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，试写出此胶团结构。若将此溶胶

注入电泳仪的池中，通电后将会观察到什么现象？今有 NaCl 、 MgCl_2 、

Na_2SO_4 、 MgSO_4 四种盐，哪一种对聚沉上述溶胶最有效？

三、计算题（本题共 60 分，每小题 15 分）

1、（本题 15 分） 1mol N_2 （理想气体），经下列二种途径由 25°C 、 1MPa 对抗恒外压 0.1MPa 膨胀至终态。（1）定温膨胀；（2）绝热膨胀。求二过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔS 值。

2、（本题 15 分）已知 -5°C 过冷水和冰的饱和蒸气压分别为 421Pa 和 401Pa ，水和冰的摩尔体积近似相等，蒸气视为理想气体；又知 0°C 、 100kPa 下冰的熔化焓为 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = 6009\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，以及 $0 \sim -5^\circ\text{C}$ 间水和冰的 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 75.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},\text{s}) = 37.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。选择其中数据计算 -5°C 、 100kPa 下，水凝固为冰过程的摩尔 Gibbs 函数变。

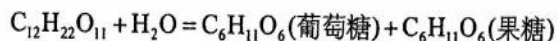
3、（本题 15 分）工业上采用乙苯脱氢制取苯乙烯：



已知 $\Delta_r G_m^\circ(833.15\text{K}) = 16.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- （1）该反应定压下为吸热过程，讨论温度对反应自发性及平衡转化率的影响；
- （2）讨论定温下系统总压对平衡转化率的影响，并计算 833.15K 下使转化率达到 70%（摩尔百分数）时的系统总压。

4、（本题 15 分）蔗糖在稀溶液中，按下式水解：



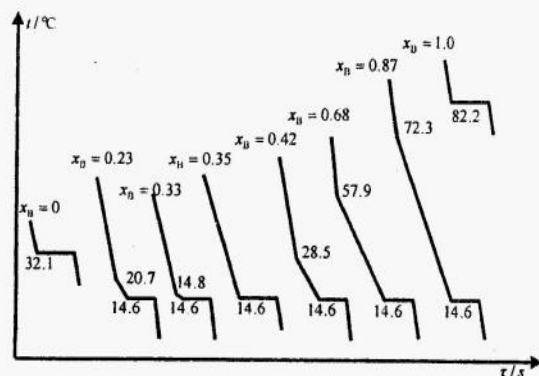
温度与酸的浓度一定时，反应速率与蔗糖的浓度成正比。今有一溶液中含 $0.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 及 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ ， 48°C 、 20min 蔗糖水解率为 0.32。求：

- （1）反应的速率常数；
- （2）反应开始时（ $t=0$ ）及 20min 时的反应速率；
- （3） 40min 时蔗糖水解率，以及水解率达 0.60 所需时间；
- （4）反应 40min 要得到 6.0kg 葡萄糖，求反应器的有效体积。

四、选做题（本题 15 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、已知邻硝基苯(A)和对硝基苯(B)只在 14.6°C 下形成由 $x_B = 0.35$ 的溶液及 A、B 组成的低共熔混合物，测量的冷却曲线如第四、1 题图所示（图中除摩尔分数外，其它标记的数值均为温度）。根据冷却曲线按比例绘制邻硝基苯(A)与对硝基苯(B)的固-液相图；在图中标记出各相区的相组成及自由度；说明如何将含少量邻硝基苯的粗产品，连续提纯对硝基苯。



第四、1 题图

- 2、用活度为 $a_{\text{Pb}^{2+}}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与摩尔分数分别为 $x_{\text{Pb}} = 0.0150$ 、

$x'_{\text{Pb}} = 0.000500$ (γ_{Pb} 均为 1) 的两个铅汞齐(Pb-Hg)电极，组成浓差电池。

- (1) 使浓差电池电动势 $E > 0$ ，写出电池图示和电池反应；
- (2) 求电池在 25°C 下的电动势及其温度系数；
- (3) 求电池在 25°C 下可逆放电相当 2mol 电子电量过程的热和功。