

特别说明

此资料来自豆丁网(<http://www.docin.com/>)

您现在所看到的文档是使用**下载器**所生成的文档

此文档的原件位于

<http://www.docin.com/p-68317827.html>

感谢您的支持

抱米花

<http://blog.sina.com.cn/lotusbaob>

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 α 晶型密度大于 β 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 和自由度数 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. ΔU
C. ΔH 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 ΔS_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 ΔH_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. $\frac{c_P}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$

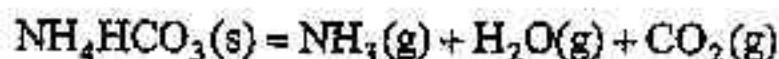
D. $c_D = c_P$

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 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 K) > 0$, 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°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^θ 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 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 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 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 mol 液态甲苯在正常沸点下完全汽化，求过程的 Q 、 W ，甲苯的 ΔH 、 ΔG 、 ΔS 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 K 及 578 K 下测量时刻 t 的总压 p 和完全反应后总压 p_∞ ，数据如下表所示：

	T/K	t/s	p/kPa	p_∞/kPa
(1)	553	454	2.476	4.008
(2)	578	320	2.838	3.554

求 553 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, 按次序在先者计分)。

1、25℃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

$\phi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\theta = 0.401 \text{ V}$, $\phi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}|\text{OH}^-}^\theta = 0.344 \text{ V}$, $\Delta_f H_m^\theta(\text{Ag}_2\text{O}) = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

问: 已知 25℃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 O_2 氧化 (按空气中氧含量为 21% 计算)?

(3) 求 Ag_2O 的分解温度 (设 $p_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = p^\theta$, 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℃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℃, 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℃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?