

# 南京航空航天大学

## 2012 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 630 科目名称: 物理化学 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一. 填空题 (共 50 个空格, 每空格 1 分, 本题共计 50 分)

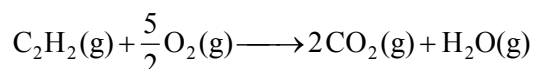
1. 在高原地带, 大气压较低, 水的沸点 \_\_\_\_\_  $100^{\circ}\text{C}$ ; 在高压锅中, 压力较高, 水的沸点 \_\_\_\_\_  $100^{\circ}\text{C}$ 。
2. 各种不同的真实气体的对比参数, 反映了其所处状态偏离 \_\_\_\_\_ 的倍数, 在三个对比参数中, 只要有 \_\_\_\_\_ 分别相同, 即可认为处于相同的对应状态。
3. 根据盖斯定律, 并不能说明热是状态函数。这是因为盖斯定律限定其反应过程是 \_\_\_\_\_ 或 \_\_\_\_\_ 过程, 这实际上反映的是状态函数的基本性质。
4. 恒温条件下, 物质的凝聚态之间相互转化时, 其过程的 \_\_\_\_\_  $\approx 0$ ; 始末态的 \_\_\_\_\_  $\approx \Delta H$ 。
5. 可逆循环过程结束后, \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 都回复到原来的状态。
6. 节流膨胀过程的热  $Q$  \_\_\_\_\_  $0$ ; 节流膨胀过程的始末, 其  $\Delta H$  \_\_\_\_\_  $0$ 。
7. 在绝热、恒压、非体积功为零的系统中发生反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 使系统的温度升高、体积变大。此过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_  $0$ ,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_  $0$ 。
8. 熵增原理源自 \_\_\_\_\_, 作为判定过程可逆与否的判据, 它适用于 \_\_\_\_\_ 系统。
9.  $1\text{mol}$  水在  $0^{\circ}\text{C}$  和  $101.325\text{kPa}$  时全部凝固为冰, 此过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_  $0$ ,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_  $0$ 。
10. 一定温度时, 真实气体的标准态是指 \_\_\_\_\_ 压力 \_\_\_\_\_ 理想气体。

11. 理想液态混合物的任一组分在 \_\_\_\_\_ 范围内都服从拉乌尔定律，其混合焓  $\Delta_{\text{mix}}H$  \_\_\_\_\_ 0。
12. 溶液中溶剂的蒸气压低于同温度时纯溶剂的饱和蒸气压的原因是因为溶液中溶剂的摩尔分数 \_\_\_\_\_ 1；根据其化学势公式可知，溶液中溶剂的化学势 \_\_\_\_\_ 同温度时纯溶剂的化学势。
13. 当反应商  $J$  \_\_\_\_\_ 标准平衡常数  $K^\ominus$  时， $\Delta_r G_m < 0$ ，反应 \_\_\_\_\_ 进行。
14. 求算某一反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ ，除了利用各个物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $c_{p,m}$  等热力学数据求得 \_\_\_\_\_ 进而得到  $K^\ominus$  以外，还可利用相关化学反应的 \_\_\_\_\_ 或由实验测得平衡组成来计算。
15. 反应  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ，若降低温度，其标准平衡常数  $K^\ominus$  将 \_\_\_\_\_，其化学平衡将 \_\_\_\_\_ 移动。
16. 对于由 A、B、C、D 组成的四组分凝聚系统，在指定的压力下，最多可以有 \_\_\_\_\_ 个相，它们分别是 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。
17. 对于含非挥发性溶质的稀溶液，当溶液浓度提高时，溶液的蒸汽压与纯溶剂的蒸汽压相比将 \_\_\_\_\_。
18. 对于反应  $\text{A} \rightarrow \text{Y}$ ，如果反应物 A 的浓度减少一半，A 的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为 \_\_\_\_\_ 级。
19. 由于电化学反应的迟缓性而引起的极化现象称为 \_\_\_\_\_ 极化；由于物质传递受限制而导致的极化现象称为 \_\_\_\_\_ 极化。
20. 当溶液的表面浓度大于溶液的本体浓度，则  $dy/dc < 0$ ，发生了 \_\_\_\_\_ 吸附。
21. 已知某电解质正离子的运动速率与负离子的运动速率的关系是： $u_- = 0.6u_+$ ，则负离子的迁移数  $t_-$  等于 \_\_\_\_\_，正离子的迁移数  $t_+$  等于 \_\_\_\_\_。
22. 电池  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{Pt}$  中的化学反应方程式是 \_\_\_\_\_。
23. 将反应  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s})$  设计成电池，其电池书写式为 \_\_\_\_\_。

24. 溶液中含有活度均为 1.00 的  $\text{H}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 。已知  $\text{H}_2$  在阴极上析出的超电势为 0.4V，则正确的析出顺序是\_\_\_\_\_。已知： $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7630\text{V}$ ； $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1265\text{V}$ 。
25. 在相同温度下，纯汞在玻璃毛细管中呈\_\_\_\_\_液面，与之平衡的饱和蒸气压 ( $p_r^*$ ) 与平液面的蒸气压 ( $p^*$ ) 的关系是： $p_r^* \text{_____} p^*$ 。
26. 反应  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ ，实验测得其反应物 A 的浓度  $c_A$  与时间  $t$  成线性关系，该反应的级数为\_\_\_\_\_。
27. 多数物质表面张力随着温度的增加而\_\_\_\_\_。

## 二. 计算题 (共 10 题, 每题 10 分, 本题共计 100 分)

1. 在容积为 5.00L 的容器内，有温度为  $20^\circ\text{C}$  的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的混合气体，测得该容器中  $\text{N}_2$  为 30.00g， $\text{O}_2$  的分压为 50.66 kPa，求该容器内混合气体的总压力。
2. 乙炔的燃烧反应为：



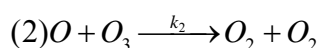
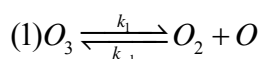
求当始态温度为  $25^\circ\text{C}$  时，乙炔在理论量的空气中燃烧时的火焰最高温度。设空气中仅含有氧气和氮气，且两种气体的体积分数分别为： $\text{N}_2$  0.790， $\text{O}_2$  0.210。已知热化学数据如下表：

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	平均 $c_{p,m} / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$		1299.6	
$\text{N}_2(\text{g})$			32.03
$\text{CO}_2(\text{g})$			51.51
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.818		40.31
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.830		

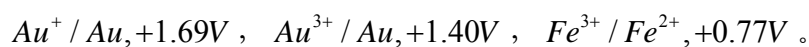
3. 已知  $25^\circ\text{C}$  时，水蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.572\text{kJ/mol}$ ，水在  $25^\circ\text{C}$  时的饱和蒸气压  $p^s = 3.1663\text{kPa}$ ，求液态水在  $25^\circ\text{C}$  时的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 。
4. 已知  $25^\circ\text{C}$  时氧气溶于水的亨利系数  $k = 4.40\text{GPa}$  ( $1\text{GPa} = 10^9\text{Pa}$ )，若将氧气与水平衡时的压力从 127.368kPa 降至 21.228kPa，求空气压力为 101.325kPa 时，从 1000g 水中可放出多少毫升氧气？已知 O 的相对原子质量为 16.00，H 的相对原

子质量为 1.008。设空气中仅含有氧气和氮气，且两种气体的体积分数分别为：  
 $N_2$  0.790,  $O_2$  0.210。

- 将  $NH_3$  在恒温  $20.0^\circ C$  时充入容积为 1.00L 的压力容器中，直至压力达到 1.50MPa 为止。然后放入适量催化剂并保持温度为  $350^\circ C$ ，一部分  $NH_3$  分解为  $N_2$  和  $H_2$ ，混合气体的压力变为 5.00MPa。求此时  $NH_3$  的解离度以及各气体的摩尔分数。
- $90^\circ C$  时，1,2-二甲苯的蒸汽压为 20kPa，1,3-二甲苯的蒸汽压为 18kPa。计算当压力为 19kPa 时，在  $90^\circ C$  沸腾的上述二组分混合物系统的液相组成和气相组成各为多少？
- 已知  $298K$  时，可逆电池  $Pt|H_2(g)|HCl(l)|Hg_2Cl_2(s)|Hg$  的标准电动势  $E=1.76V$  ( $Z=1$ )，电池的温度系数  $(\partial E/\partial T)_p = -0.0004V.K^{-1}$ ，(1) 写出该电池的反应方程式；(2) 求该电池反应的  $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r H_m$  和  $Q_r$ 。
- 等摩尔的苯与甲苯混合物可以被认为是理想液态混合物。 $20^\circ C$  时纯苯和纯甲苯的蒸汽压分别为 74Torr 和 22Torr。现控制外压足够低，始终保持该混合物沸腾。假设液体蒸发速度足够慢，并维持系统温度恒定为  $20^\circ C$ ，请计算：(1) 混合物沸腾开始时的压力；(2) 沸腾开始时的气相组成；(3) 最后一滴液相即将消失时对应的外压压力。(1Torr = 133.3 Pa)
- 请根据以下反应机理，导出臭氧分解反应  $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$  的速率方程：



- 已知下列电对的标准电极电势：



计算基于反应  $2Fe^{2+}(aq) + Au^{3+}(aq) \rightleftharpoons 2Fe^{3+}(aq) + Au^+(aq)$  所构成的电池的标准电动势和反应的平衡常数。