

南京航空航天大学

2013 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 630

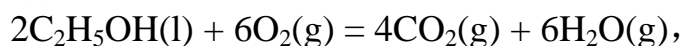
科目名称: 物理化学

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 (60 分) (共 60 个空格, 每个空格 1 分, 共 60 分)

1. 临界温度较低的气体 _____ (容易, 难) 液化, 在应用理想气体状态方程式时, 其适用的压力范围上限相对 _____ (较高, 较低)。
2. 通常所说的液体的沸点是指正常沸点, 即外压为 _____ 时的沸点; 当压力低于此值时, 沸点将相应 _____。
3. 维里方程中, 第二维里系数反映了 _____ 个气体分子间的相互作用对气体的 pVT 关系的影响, 第三维里系数则反映了 _____ 个气体分子间的相互作用对气体的 pVT 关系的影响。
4. 封闭系统与环境之间没有 _____ 交换、有 _____ 交换。
5. 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, 它们分别等于始末态之间的 ΔU 和 ΔH , 这实际上反映的是状态函数的基本性质。
6. 气体膨胀或被压缩时, 可逆过程的功 _____ 不可逆过程的功。这就意味着, 在气体膨胀时, 在可逆过程中系统对环境做功的绝对值比不可逆过程的做功的绝对值要 _____。
7. 在隔离系统中发生反应 $2C_2H_5OH(l) + 6O_2(g) = 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$, 使得系统的温度升高, 则该系统的 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。
8. 在恒温、恒容、非体积功为零的系统中发生反应



使系统的压力变大。此过程的 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。

9. 根据卡诺循环的热机效率计算式可知, 与夏天相比, 所有热机在冬天做功更 _____ ; 根据此式还可以推知, 若将热机反向运转, 使低温热源的热在热机的作用下传给高温热源, 则高温热源获得的热量将_____热机的输入能量。
10. 已知冰在 -10°C 时的饱和蒸汽压为 260Pa, 若在 -10°C 、260Pa 时, 一定量的冰缓慢升华为水蒸气, 则此过程的 ΔU _____ 0, ΔG _____ 0。
11. 一定温度时, 真实气体的标准态是指 _____ 压力 _____ 理想气体。
12. 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 $\Delta_{\text{mix}}S$ _____ 0。
13. 根据溶液中溶剂的化学势公式可知, 溶液中溶剂的化学势 _____ 同温度时纯溶剂的化学势, 由此导致溶剂的蒸汽压 _____ 、凝固点降低、沸点上升等依数性性质。
14. 作为判定过程可逆与否的判据, 亥姆霍兹函数判据适用于恒温、_____、非体积功为零的过程, 吉布斯函数判据则适用于恒温、_____、非体积功为零的过程。
15. 当反应商 J _____ 标准平衡常数 K^\ominus 时, $\Delta_r G_m > 0$, 反应 _____ 进行。
16. 反应 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 若升高温度, 其标准平衡常数 K^\ominus 将 _____ , 其化学平衡将 _____ 移动。
17. 简单碰撞理论的基本假设包括: 反应物分子可看作无内部结构和相互作用的刚性球; 反应物分子必须相互接触(碰撞)才可能发生反应; 只有那些能量达到或超过 _____ 的碰撞才会导致反应; 反应分子的能量分

布服从 _____ 能量分布。

18. 相律的数学表达式为 _____；对于恒温恒压、单组份系统，自由度为零时，系统中共存的相数为 _____。

19. 表面张力也可以称为 _____ 或 _____。

20. 根据统计热力学观点，位于晶体格点上的分（原）子称为 _____ 子，它们是 _____ 分辨的。

21. 离子独立运动定律适用于无限稀释条件下的 _____ 电解质和 _____ 电解质。

22. 将指定液体置于固体表面形成液滴，当固体表面张力增加时，该液滴的曲率半径将 _____，液滴的形状趋向于 _____。

23. 一个连串反应： $A \rightarrow B \rightarrow C$ ，随着反应进行，A 的数量将 _____；B 的数量将 _____。

24. 盐桥的功能是 _____ 和 _____。

25. 构造盐桥所使用的电解质应该具备 _____ 的特性，同时不应与溶液中的其它成分 _____。

26. 当电池电动势等于零时，说明此时电池反应处于 _____ 状态，其平衡常数表达式为 _____。

27. _____ 反应的反应级数与其反应分子数相等，而 _____ 反应则无法讨论反应分子数。

28. 从能量上分析，过渡状态占据势能面的 _____ 位置，反应物和生成物均位于势能面的 _____ 位置。

29. 溶液表面吸附现象使得溶质在表面层的浓度不同于溶液本体浓度，具有表面活性的溶质在表面层中的浓度相对于溶液本体更 _____，这些溶质在

溶液表面的聚集会导致溶液的_____下降。

30. 兰格缪尔等温吸附模型假设吸附剂表面是_____的，吸附质吸附于吸附剂表面时彼此之间_____相互作用力。

二. 计算题 (90 分) (共 9 题, 每题 10 分, 共 90 分)

- 某容器中含有氢气和氮气，300K 时的总压力为 150kPa。恒温条件下将氮气分离后，容器的质量减少了 14.01g，压力降为 50kPa。求该容器的体积和容器中氢气的质量。已知 H 的相对原子质量为 1.0079，O 的相对原子质量为 15.999，C 的相对原子质量为 12.0107，N 的相对原子质量为 14.0067。
- 已知 25°C 时，水的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8\text{kJ/mol}$ ，水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -44.01\text{kJ/mol}$ ，且在 25°C 时：
$$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}); \quad \Delta_r H_m^\ominus, 1 = -2020\text{kJ/mol}$$
$$2\text{B}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}); \quad \Delta_r H_m^\ominus, 2 = -1264\text{kJ/mol}$$
求 25°C 时 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。
- 已知水的比定压平均热容 $c_p = 4.184\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，现在常压下将 100g、27°C 的水与 200g、72°C 的水在绝热容器中混合，求此过程始末的 ΔS 。
- 已知 80°C 时苯的饱和蒸气压为 100.4kPa，甲苯的饱和蒸气压为 38.71kPa，二者可形成理想液态混合物，若在 80°C 时，此混合物的平衡蒸气中苯的摩尔分数 $y = 0.300$ ，求此时液态混合物中的组成。
- 已知 N 的相对原子质量为 14.0067，O 的相对原子质量为 15.999，Br 的相对原子质量为 79.904。将体积相等的两个球用活塞连接并抽成真空，再关闭活塞使两个球不通。于温度为 324K 时，一个球中充入 $\text{NO}(\text{g})$ 至压力为 52.61kPa，另一个球中充入 $\text{Br}_2(\text{g})$ 至压力为 22.48kPa，然后打开活塞，两气

体发生反应： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOBr}(\text{g})$ ，反应达到平衡时，系统总压力为 30.82kPa ，求此时的标准平衡常数 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

6. 已知在 298K 时，平面上水的饱和蒸汽压为 3168Pa ，求在相同温度下，半径为 3nm 的小水滴上的饱和蒸汽压。已知此时水的表面张力为 $0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，水的密度为 $1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，水的摩尔质量为 $18.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7. 电池 $\text{Pt}, \text{Cl}_2 | \text{HCl}(\text{aq}), \text{MnCl}_2(\text{aq}) | \text{MnO}_2(\text{s})$ 的两极标准电极电势如下：

$$E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{V}, E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$$

(1) 在标准状态下反应 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{aq}) = \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 能否进行？

(2) 若 Mn^{2+} 的浓度为 1.0mol/L ，问要使上列反应正向进行， HCl 浓度至少应为多少？设活度因子均可当作 1。

8. 电池 $\text{Pb}, \text{PbCl}_2 | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ 在 25°C 、 p^\ominus 下的 $E^\ominus = 0.490\text{V}$

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 求电池反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。已知 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -1.80 \times 10^{-4}\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$

9. 液体砷、固体砷的蒸汽压与温度的关系分别如下：

$$\lg[p(\text{l})/\text{kPa}] = -\frac{2460}{T/\text{K}} + 5.81 \quad \lg[p(\text{s})/\text{kPa}] = -\frac{6947}{T/\text{K}} + 9.92$$

求三相点的温度和压力。