

南京工业大学 2003 年硕士研究生入学考试试卷

考试科目：物理化学

(本试题 150 分、3 小时)

运用学科、专业：

(注意：所有答题内容均须写在答题纸上，在试卷上答题一律无效)

一、选择题 (10分)

1. 对于实际气体,处于哪种情况时,其行为与理想气体相近?
 A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温低压 D. 低温高压
2. 在一个绝热的刚性容器中发生了气相反应,使体系的温度从 T_1 升高到 T_2 , 压力从 P_1 增大到 P_2 , 则
 A. $Q>0, W>0, \Delta U>0$ B. $Q>0, W=0, \Delta U>0$ C. $Q=0, W=0, \Delta U>0$ D. $Q=0, W=0, \Delta U=0$
3. 在 25°C 无限稀的水溶液中,离子的极限摩尔电导率最大的是
 A. Ca^{2+} B. Mg^{2+} C. NH_4^+ D. H^+
4. 描述固体对气体吸附的 BET 公式与 Langmuir 吸附理论的最主要的区别是
 A. 吸附是多分子层的 B. 吸附是单分子层的
 C. 吸附是动态平衡 D. 固体表面是处处均匀的
5. 一级反应的半衰期与反应物的起始浓度
 A. 成正比 B. 成反比 C. 无关

二、填空题 (34分)

1. 当用压缩因子 $Z = \frac{PV}{nRT}$ 来讨论实际气体时,若 $Z > 1$ 则表示该气体较理想气体_____
 压缩。
2. 20°C 时, 10 克水的饱和蒸气压为 P_1 , 100 克水的饱和蒸气压为 P_2 , P_1 和 P_2 的关系为 P_1 _____ P_2
 (填 $>$, $=$, $<$)
3. 实验室中某一恒温槽的温度为 400K, 室温为 300K, 因恒温槽绝热不良而有 400 丁的热量传给空气, 则隔离体系的热熵变 $\Delta S_{\text{隔}} =$ _____ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.
4. 在温度为 T , 压力为 P' 时, $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓和 _____ 的标准摩尔生成焓相等。

5. 理想气体混合物中任意组分B的化学势表达式为 _____
6. 298K时, 0.5 mol A(l)与0.5 mol B(l)形成理想液态混合物, 混合过程的 $\Delta_{mix}H$ _____ 0, $\Delta_{mix}G$ _____ 0. (填 >, =, <)
7. 两只烧杯中各有1 kg水, 分别向A杯中加入0.01 mol蔗糖, B杯中加入0.01 mol NaCl, 两只烧杯按同样速度冷却降温, 则 _____ 杯先结冰.
8. 在400~475温度范围内, 反应 $3C_2H_5OH(g) \rightleftharpoons C_6H_5COOC_2H_5(g) + 2H_2(g)$ 的标准平衡常数 K^\ominus 与温度T的关系为 $\lg K^\ominus = 4.67 - \frac{2100}{TK}$, 则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus =$ _____ $kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus =$ _____ $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$.
9. 1 kg 溶液中含 KCl 0.03 mol, $MgCl_2$ 0.02 mol, 则该溶液的离子强度 $I =$ _____ $mol \cdot kg^{-1}$
10. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成四种水合物 $FeCl_3 \cdot 6H_2O(s)$, $2FeCl_3 \cdot 7H_2O(s)$, $3FeCl_3 \cdot 5H_2O(s)$, $FeCl_3 \cdot 2H_2O(s)$, 则该物系的组分数 $C =$ _____, 最多可以 _____ 相平衡共存.
11. 用电势法测定难溶盐 $AgCl(s)$ 的溶度积, 应设计的可逆电池为 _____
12. 在 101325 Pa 下加热纯水至 100°C 未见沸腾, 这是因为新形成的气液表面为 _____ 液面, 其蒸气压 _____ 101325 Pa (100°C 水的饱和蒸气压) 之故.
13. 反应分子数的概念只适用于 _____ 反应.

三、计算题 (计 96 分)

* 计算题 9.10 = 题可任选一题

1. 在 298.15 K, 将 0.2452 g 苯甲酸置于弹式量热计中燃烧, 测得量热计的温度上升 1.52 K. 已知量热计和内部所含物质的总热容为 22.3 J/K. 求苯甲酸在 298.15 K 时的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$, 并求 $\Delta_f H_m^\ominus$. ($M_{\text{苯甲酸}} = 122.12 g \cdot mol^{-1}$) (10 分)
2. 1 mol 水在 101325 Pa, 373.15 K 下蒸发成水蒸汽, 计算该过程的 Q , W , ΔH , ΔS , ΔG . 已知水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{20} H_m^\ominus = 40.65 kJ \cdot mol^{-1}$ (12 分)
3. 在 101325 Pa 下, 甲苯与苯形成理想液态混合物其沸点为 85°C, 试计算该理想液态混合物的气相组成和液相组成. (10 分)
已知 85°C 时纯甲苯和纯苯的饱和蒸气压分别为 66.0 kPa 和 116.7 kPa
4. 在 250~400 K 温度范围内, 反应 $N_2O(g) \rightleftharpoons N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ 的标准平衡常数与温度的关系为 $\lg K^\ominus = -\frac{9.27}{TK} + 16.2$
- (1) 计算 300 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$;
- (2) 在 300 K 时, 若反应开始把 $N_2O(g)$ 放在真空容器内, 求平衡时 $N_2O(g)$ 的物态; (12 分)
- (3) 求 200 K 时平衡物系的自由能. (第 2 页共 4 页)

5. 固态氨的饱和蒸气压与温度的关系为 $\ln p_{\text{Pa}}^{\text{sat}} = 31.01 - \frac{3754}{T/\text{K}}$

液态氨的饱和蒸气压与温度的关系为 $\ln p_{\text{Pa}}^{\text{sat}} = 17.47 - \frac{3065}{T/\text{K}}$

试求：(1) 三相点的温度和压力；

(2) 三相点时的摩尔蒸发焓、摩尔升华焓和摩尔熔化焓。
(12分)

6. 某反应活化能 $E_a = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若反应温度从 300 K 升高到 310 K，速率常数

(10分)

增加多少倍？

7. 电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (0.050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$ 在 298 K 时 $E = 1.01 \text{ V}$ ，已知 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ V}$ ，

$E_{\text{AgCl(s)}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.223 \text{ V}$ ， $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -1.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 写出此电池的电极反应和电池反应；

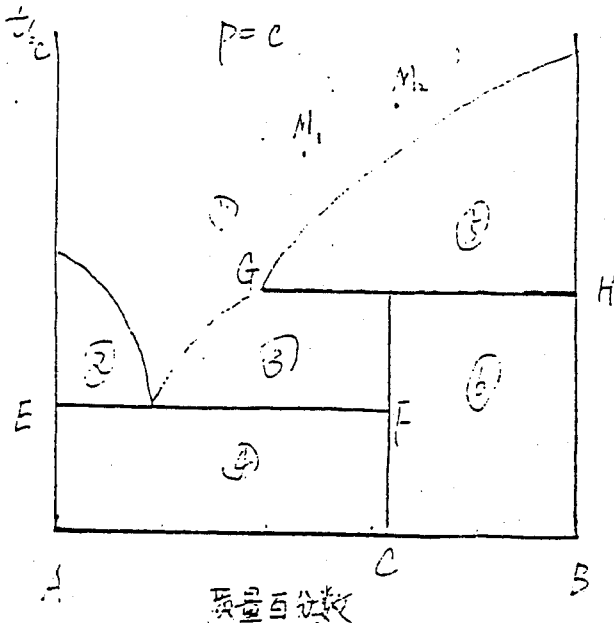
(2) 求 298 K 时电池反应的标准平衡常数 K° ； ($F = 96450 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(3) 当上述电池可逆放电 2F 时，求电池反应的反应热；

(4) 若电池反应在恒压反应釜中进行，反应热是多少？

(16分)

8. 某二组分系统的固-液平衡相图如下：



(1) 标出各区的稳定相

(2) 哪些是三相线？分别是哪三相平衡共存？

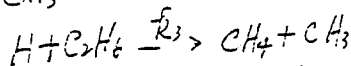
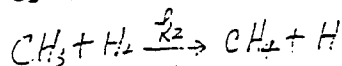
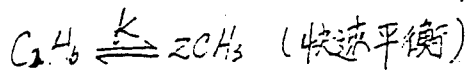
(3) 绘出 M_1 、 M_2 的冷却曲线。

(14分)

(*9, 10 二题可任选一题)

* 9. 100°C 时水的表面张力 $\gamma = 58.9 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度 $\rho = 958 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. 问直径为 10^{-7} m 的球形凹面 (即气泡内) 上, 100°C 时水蒸气压为多少? (10分)

* 10. 反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$, 其反应机理可能是



若用 H 作稳态近似处理, 试证明: $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2 \frac{k_2 k^k}{k_3} [\text{C}_2\text{H}_6]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]$ (10分)

9. 简答题 (10分)

何谓“自发过程”简单举出自然界中发生的三个自发过程的实例。