

南京工业大学 2005 年硕士研究生入学考试试卷 (A)

考试科目: 物理化学

适用学科、专业: 全部需考物理化学的专业

(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、填空题 (共 65 分)

1 理想气体在微观上的特征是 分子无规则运动、分子间无作用力。(1分)

2 在 n 、 T 一定的条件下, 任何真实气体, 当压力趋于零时 $\lim_{p \rightarrow 0}(pV) =$ _____。(1分)

3 在临界状态下, 任何真实气体在宏观上的特征是 _____。(1分)

4 由气体 A 和 B 形成的理想气体混合物系统, 总压 $p = p_A + p_B$, 体积 $V = V_A + V_B$, $n = n_A + n_B$, 下列各式中, 只有 _____ 是正确的。(1分)

(a) $p_B V_B = n_B RT$; (b) $p V_A = n RT$; (c) $p_B V = n_B RT$; (d) $p_A V_A = n_A RT$ 。

5 范德华方程: $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 其中 a 和 b 是范德华常数它们的单位分别是 _____。(1分)

6 封闭系统中一单原子理想气体经历某过程后 $\Delta(pV) = 20 \text{ kJ}$, 则此过程的 $\Delta U =$ _____ kJ; $\Delta H =$ _____ kJ。(3分)

7 在一个体积恒定为 20 dm^3 , 系统与环境无热交换, $W' = 0$ 的反应器中, 发生某化学反应使系统温度升高 1200 K , 压力增加 300 kPa 。此过程的 $\Delta U =$ _____ kJ; $\Delta H =$ _____ kJ。(3分)

8 在 300 K , 2 mol 的某固态物质, 完全升华过程的体积功 $W =$ _____ kJ。(2分)

9 在一定温度的标准态下:

$\Delta_c H_m^\theta(\text{C, 石墨}) = \Delta_f H_m^\theta$ (_____); $\Delta_c H_m^\theta(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H_m^\theta$ (_____).(2分)

10 在恒压、绝热、 $W' = 0$ 的条件下发生某化学反应, 使系统的温度上升、体积增大, 则此过程的 ΔU _____ 0; ΔH _____ 0; w _____ 0。(3分)

11 任一不可逆过程的热温商之和, 可以表示为 $\sum \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{不可逆}} < 0$ 。(2分)

12 下列各式中不是化学势的是 _____。(3分)

(a) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}$; (b) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C}$; (c) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}$; (d) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C}$ 。

13 封闭系统的理想气体，在恒温下熵随体积的变化率 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = \underline{P}$ 。(3分)

$\Delta A = \Delta U - TS$
 $= \Delta U - T\Delta S$

14 某理想气体绝热自由膨胀 (向真空膨胀) 过程的 (填+、-或0) (5分)

物理量	Q	w	ΔU	ΔH	ΔS	ΔA	ΔG	ΔT	Δp	ΔV
+、-、0	0	0	0	+	+		<0	0	0	>0

$p dv$
 $\alpha = \int p dv$
 $= p dv \uparrow$

15 在恒温恒压下，一切相变化必然是朝着化学势 \checkmark 的方向自动进行。(2分)

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
 $= 0$

16 在一定压力下，A、B 二组分系统的温度-组成图出现最高恒沸点，则其蒸气总压对拉乌尔定律必产生 正偏差 偏差。(2分)



17 恒温、恒压下，理想液态混合过程 (填+、-或0) (6分)

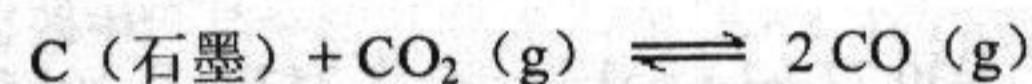
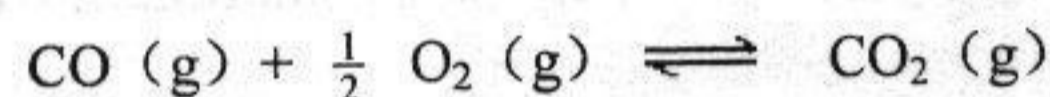
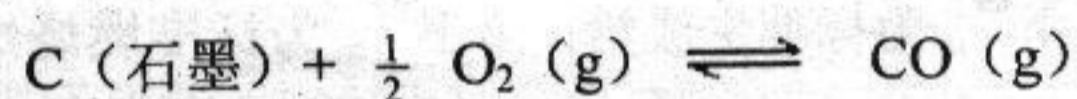
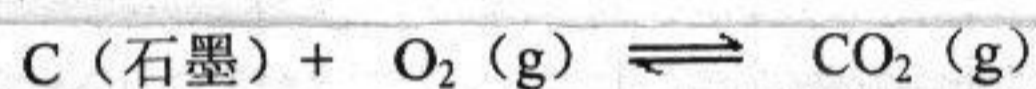
物理量	$\Delta_{mix}V$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{mix}S$	$\Delta_{mix}U$	$\Delta_{mix}G$	$\Delta_{mix}A$
+、-、0	0	0	>0	0	<0	0

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
 $= 0$
 $\Delta G = 0 - T\Delta S$
 > 0

18 在某一温度 T 的抽空容器，反应 $B_3(s) \rightleftharpoons 3B(g)$ 达平衡时总压为 60kPa，则此反应的平衡常数 $K^\ominus = \underline{\quad\quad\quad}$ 。(2分)

$\Delta H = \Delta(U + pV)$
 $= \Delta H + p\Delta V$
 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

19 在 1000K 下，多组分多相平衡系统中有 C (石墨)、CO (g)、CO₂ (g) 和 O₂ (g) 共存，而且它们间存在以下化学反应：



$F = C - P + 2$
 $C = S - P - P'$
 $4 - 2$

$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$
 $= \Delta H$

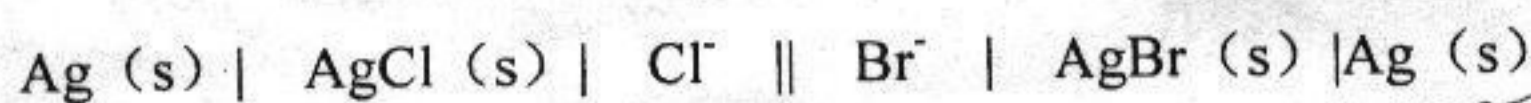
此相平衡系统的组分数 $C = \underline{2}$ ；相数 $P = \underline{2}$ ；自由度 $F = \underline{2}$ 。(3分)

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$
 $= 0 - T\Delta S$
 > 0

20 A (l) 与 B (l) 形成理想液态混合物。在温度 T 下，纯 A (l) 与纯 B (l) 的饱和蒸气压分别为 p_A^* 和 p_B^* ，且 $p_B^* = 5p_A^*$ 。在同温度下，将 A (l) 与 B (l) 混合成一气液平衡系统，测得其总压为 $2p_A^*$ ，此时平衡蒸气相中 B 的摩尔分数 $y_B = \underline{0.25}$ (具体数值)。(3分)

21 若已知 LaCl₃ 溶液的离子平均质量摩尔浓度为 $b_{\pm} = 0.228 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，则此溶液的离子强度 $I = \underline{\quad\quad\quad} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(3分)

22 已知 25°C 时，难溶盐 AgCl 和 AgBr 的 K_{sp} 分别为 1.8×10^{-10} 和 5.0×10^{-13} ，则下列原电池在 25°C 时的标准电动势 $E^\ominus = \underline{\quad\quad\quad} \text{ V}$ 。(3分)



$\frac{p_r}{p} < \frac{p^*}{p} < \frac{p_r}{p}$
 $p_r < p$
 $p_r > p$

23 同样温度下，玻璃毛细管中的水比荷叶上的水_____（填难或易）蒸发。（3分）

24 已知 CO 气体在活性炭表面的吸附服从郎缪尔吸附等温式。在某温度下若以 $\frac{p}{V^a} \sim p$ 作图所得直线的斜率为 0.0250，截距为 1.250 (V^a 的单位是 $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 p 的单位为 kPa)。则，CO 的饱和吸附量 $V_m^a =$ _____ $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、吸附系数 $b =$ _____ kPa^{-1} 。（3分）

25 已知某反应的反应物无论其初始浓度 $C_{A,0}$ 为多少，反应掉的 $C_{A,0}$ 的 $\frac{2}{3}$ 时所需要的时间均相同，则该反应的反应级数 $n =$ _____。（2分）

26 $2B \xrightarrow{(1)} D$ 和 $2A \xrightarrow{(2)} C$ 两反应均为二级反应，而且指前因子 A 相同。已知在 100°C 下，反应 (1) 的 $k_1 = 0.10 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，而两反应的活化能之差 $E_{a,1} - E_{a,2} = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在该温度下反应 (2) 的速率常数 $k_2 =$ _____ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。（2分）

二. 计算题（共 85 分）

1 已知 298.15K 时，有关物质的热力学数据如下表：

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	42.60	44.01	-	-	-
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	52.26	-241.82	-393.51
$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1366.8	-	-	-	-

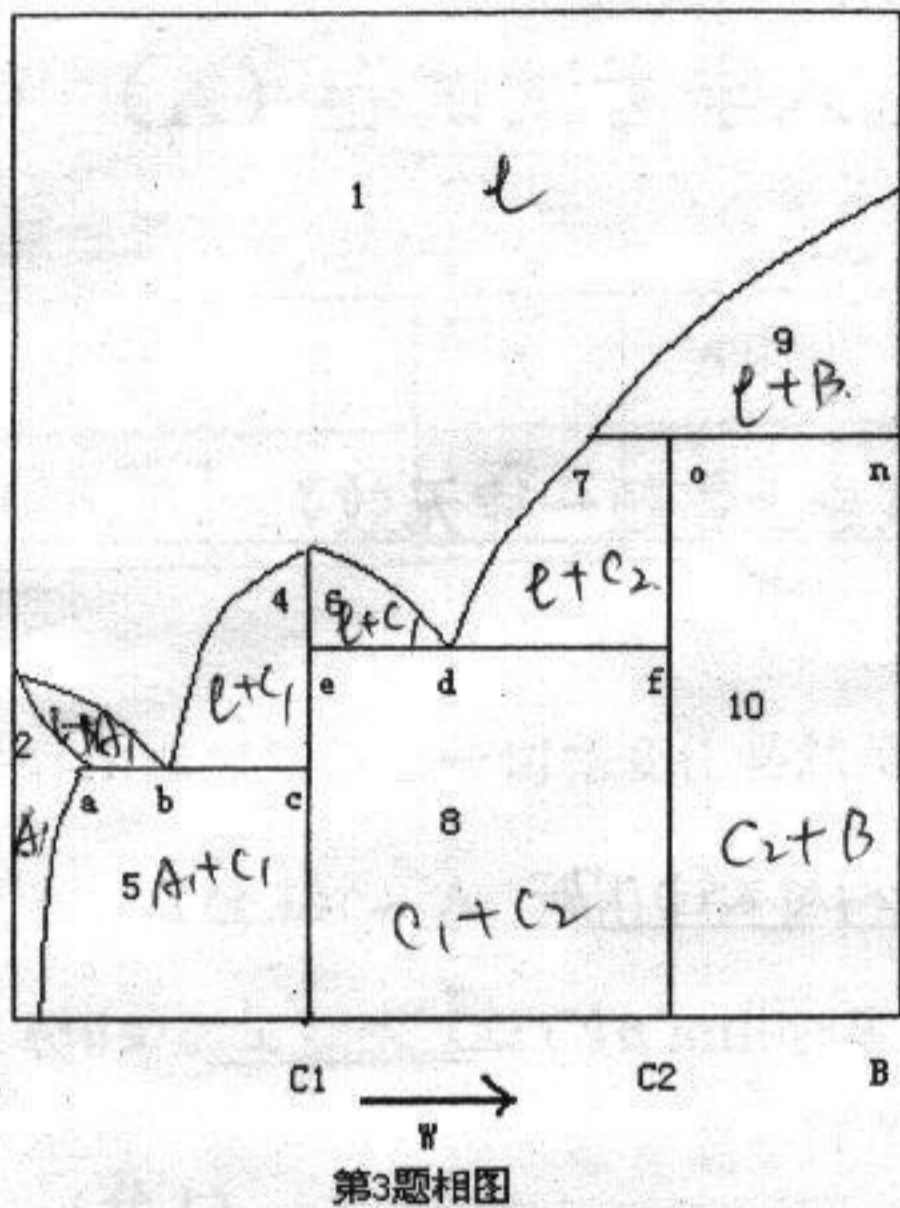
其中 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 为标准蒸发焓； $\Delta_f H_m^\ominus$ 为标准生成焓； $\Delta_c H_m^\ominus$ 为标准燃烧焓。

求反应： $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{g})$ 在 25°C 时的标准反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。（20分）

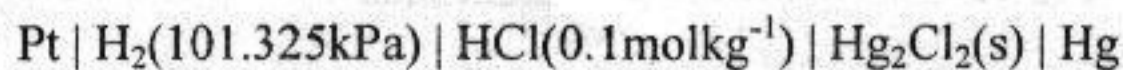
2 苯在正常沸点 353K 下的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，今将 353K 及 101.325kPa 下的 1mol C_6H_6 (1) 向真空蒸发为同温同压的苯蒸气（设为理想气体）。（15分）

- (1) 求此过程的 Q 与 w；
- (2) 求此过程的 $\Delta_{\text{vap}}S_m^\ominus$ 及 $\Delta_{\text{vap}}G_m^\ominus$ ；
- (3) 求环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ ；
- (4) 判断此过程是否为不可逆过程；
- (5) 298K 时苯的蒸气压为多大？（设在 298~353K 之间 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 与温度无关）

3 下图为二组分凝聚系统 T-x 图，指出图中各相区的稳定相，指出三相线的平衡关系。（20分）



4 电池:

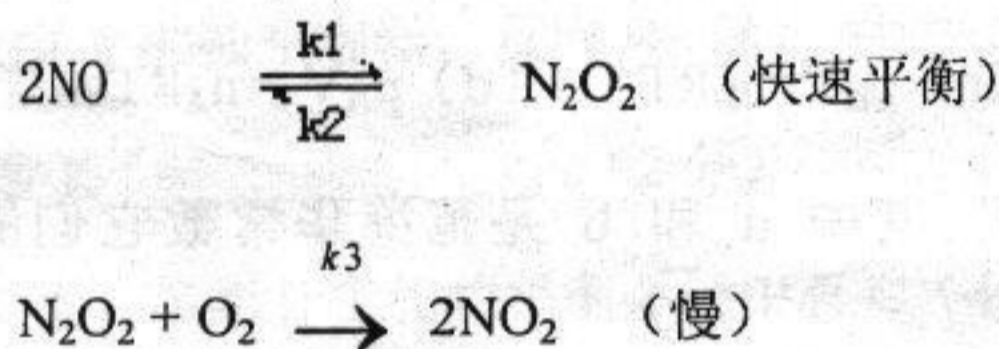


其电动势 E 与温度 T 的关系为: $E/V = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/K - 2.9 \times 10^{-6} (T/K)^2$.

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 计算 25°C 时该反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$, 熵变 $\Delta_r S_m$, 焓变 $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电过程时的 $Q_{r,m}$ ($z=1$)。 (10 分)

5 恒温、恒容气相反应 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 的机理为:



上述三个基元反应的活化能分别为: 80、200 和 80 kJ · mol⁻¹。

(1) 证明: $-\frac{d[O_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$;

(2) 求该反应的表现活化能。(10 分)

6 在一体积恒定的容器中, 某分解反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + D(g)$, 在 $T_1=453K$, 系统的平衡总压为 p_1 , 各组分的摩尔分数 y 皆有确定的数值 ($y_B=y_D$)。当温度上升, 压力升至原来压力的 4 倍, 即 $p_2=4p_1$, 气体的平衡组成 A (g) 的摩尔分数下降为原来的 0.5 倍, B (g) 及 D (g) 的摩尔分数同时分别上升为原来的 2 倍。求此反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的。(设气体为理想气体, $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关) (10 分)

Handwritten calculations for problem 6:

$$p_1 V_1 = nRT_1$$

$$p_2 V_2 = nRT_2$$

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{nRT_1}{nRT_2} \Rightarrow \frac{p_1}{4p_1} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow T_2 = 4T_1$$

$$1 + \frac{\frac{2}{3}x}{\frac{1}{6}} = \frac{\frac{1}{6} + x}{\frac{1}{6}} = 2 \Rightarrow \frac{2}{3}x = \frac{1}{6} + x - \frac{1}{6} = x \Rightarrow \frac{2}{3}x = x \Rightarrow x = 0$$

Using mole fractions:

$$y_A + 2y_B = 1$$

$$\frac{1}{2}y_A + 4y_B = 1$$

$$y_A + 2y_B = 1$$

$$y_A + 8y_B = 2$$

$$6y_B = 1 \Rightarrow y_B = \frac{1}{6}$$

$$\frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$$

Final result for $\Delta_r H_m^\ominus$ calculation:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \Delta_r H_m^\ominus \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$