

南京理工大学

2004 年硕士学位研究生入学考试试卷

试卷编号: 200403011

考试科目: 物理化学 (满分 150 分)

考生注意: 所有答案按试题序号写在答题纸上, 写在试卷上不给分

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}, F = 96485.3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

一 单项选择题 (每题 3 分, 共 30 分)

1、若某化学反应产物的热容大于反应物的热容, 则反应热效应 $\Delta_r H_m^\circ$ 与温度 T 的关系为 ()

- A. $\Delta_r H_m^\circ$ 随 T 升高而增大 B. $\Delta_r H_m^\circ$ 随 T 升高而减小
C. $\Delta_r H_m^\circ$ 不随 T 变 D. $\Delta_r H_m^\circ$ 随 T 变化无规律

2、已知反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 的速率 $r_{\text{HI}} = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$, 则该反应为 ()

- A. 双分子反应 B. 二级反应 C. 基元反应 D. 无反应级数反应
3、某体系含有 H_2O 、 Na^+ 、 H^+ 、 Cl^- 、 OH^- , 则该体系的组分数 C 为 ()
A. 2 B. 3 C. 1 D. 4

4、900°C 时, 反应 $2\text{CuO}(\text{s}) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $K^\circ = 0.128$, 则平衡压力为 ()

- A. 12970 Pa B. 1660 Pa C. 35464 Pa D. 6485 Pa
5、在一定温度下, 将一个大水滴分散成许多小水滴, 以下性质保持不变的是 ()
A. 表面能 B. 表面张力 C. 饱和蒸气压 D. 液面下的附加压力
6、热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q - W$ 只适用于 ()
A. 理想气体 B. 封闭体系 C. 孤立体系 D. 敞开体系
7、下列各式中表示偏摩尔量的是 ()

A. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$ B. $\left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$ C. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C}$ D. $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

8、298K 时, 石墨的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ 为 ()

- A. 大于零 B. 小于零 C. 等于零 D. 不能确定
9、在 298.15K、101.325 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是 ()
A. H_2 B. CH_4 C. NO D. CO_2

10、若一双原子分子的振动频率为 $4 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, 则其振动特征温度为 ()

- A. 83.3K B. 1920.58K C. 19.21K D. 833K

二、1 mol 某理想气体 ($C_{V,m}=2.5R$, 假定与温度无关) 在 $p \sim V$ 图上沿直线从状态 1 (对应压力 $p_1=3p^\circ$, 体积 $V_1=2 \text{ dm}^3$, 规定熵 $S_{m,1}=182.44 \text{ J K}^{-1}$) 可逆变化到状态 2 (对应 $p_2=p^\circ$, $V_2=4 \text{ dm}^3$), 请计算该过程的 Q 、 W 和体系的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 。(15 分)

三、请证明: 对理想气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \frac{pC_{V,m}}{R}$ (8 分)

四、已知水的沸点升高常数和凝固点降低常数分别为 $K_b=0.51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_f=1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将 0.01 kg 某不挥发性有机物 B 溶于 1 kg 水中, 所形成的稀溶液的正常沸点为 376.8 K。

- (1) 请计算该溶液的凝固点 T_f ;
- (2) 实验测得 298.2 K 下该溶液的渗透压 $\Pi = 2p^\circ$, 请计算该溶液中水的以物质的量分数标度的活度系数;
- (3) 计算 298.2K 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{纯水}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{溶液})$ 的过程的 ΔG_m° 。(15 分)

五、已知 400K 时, 反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ 的 K_p° 为 0.1; 若原料由 1mol C_2H_4 和 1mol H_2O 组成 (气体可当作理想气体), 请计算

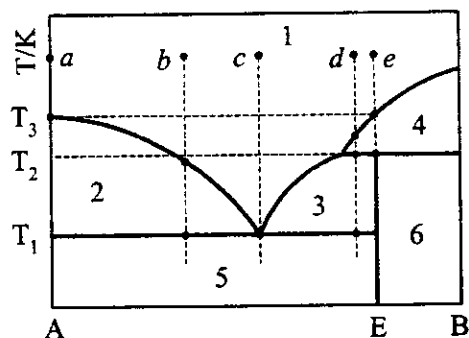
- (1) 在该温度及压力 $p=10p^\circ$ 时 C_2H_4 的转化率;
- (2) 平衡体系中各物质的摩尔分数。(14 分)

六、水蒸气骤冷会发生过饱和现象, 在夏天的乌云中, 用飞机撒干冰微粒使气温骤降至 293K, 水蒸气的过饱和度(p/p^*)达到 4, 已知 293K 时水的 $\gamma = 0.07288 \text{ N m}^{-1}$, $\rho = 997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求

- (1) 开始形成雨滴的半径;
- (2) 每滴雨中所含水分子数。(16 分)

七、已知 101325 Pa 下, 某二组分凝聚体系的相图如下图, E 对应组成为 $x_B=0.8$ 。请回答下列问题:

- (1) 确定化合物 E 的最简单的分子式;
- (2) 写出相区 1~6 的稳定相态;
- (3) 低共熔点和转熔点各有哪些相共存?
- (4) 画出物系从 a、b、c、d、e 各点开始的步冷曲线, 并说明冷却过程中的相变情况。(16 分)



八、已知在一定温度范围内，反应 $A \rightarrow B$ 的速率常数 k (量纲是 min^{-1}) 与温度 T (量纲是 K) 的关系为 $\lg k = 7.0 - 4000/T$ 。

(1) 请计算该反应的活化能和指前因子；

(2) 若该反应在 30 秒时反应掉 50% A，则体系的温度是多少？

(3) 若此反应为可逆反应，且正、逆反应都是一级的。在某温度时 $k_1 = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，平衡常数 $K = 4$ ；若反应开始时只有 A，其初始浓度 $[A]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求 30 分钟后 B 的浓度。(18 分)

九、(1) 请为下述反应设计一电池： $\text{Cd}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s}) = \text{Cd}^{2+}(\text{a}_{\text{Cd}^{2+}} = 1.0) + 2\text{I}^{-}(\text{a}_{\text{I}^{-}} = 1.0)$ ，

并计算 298K 时电池的 E° 、反应的 $\Delta_r G_m^{\circ}$ 和平衡常数 K_a° ；(已知 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}^{\circ} = 0.5355 \text{ V}$

$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0.4029 \text{ V}$)

(2) 若将反应写成 $1/2\text{Cd}(\text{s}) + 1/2\text{I}_2(\text{s}) = 1/2\text{Cd}^{2+}(\text{a}_{\text{Cd}^{2+}} = 1) + \text{I}^{-}(\text{a}_{\text{I}^{-}} = 1)$ ，则 E° 、

$\Delta_r G_m^{\circ}$ 和 K_a° 又各是多少？(18 分)