

南京理工大学

2005 年硕士学位研究生入学考试试题

试卷编号: 200503009

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, 写在试卷上不加分

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

一. 填空选择题 (30 分)

1. 由物质的量为 N 的某纯理想气体组成的系统, 确定其状态的变量为 ()

- (a) T ; (b) P ; (c) T, U ; (d) T, P ;

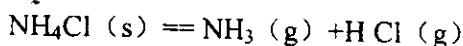
2. 隔离系统中无论发生何种变化, ΔH 将 ()

- (a) 增大; (b) 减小; (c) 不变; (d) 无法确定;

3. 在一定温度下液体 A 的饱和蒸气压大于液体 B 的饱和蒸气压, A, B 能形成理想溶液, 则由 A, B 形成的液气平衡体系 A 在气相中的摩尔分数比其在液相的 ()

- (a) 高; (b) 低; (c) 相同; (d) 无法确定;

4. 在一个抽空的容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 并发生下列反应



该系统的独立组分数为 ()

- (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4;

5. 已知在 1000K 时理想气体反应 $\text{A}(\text{s}) + \text{B}_2\text{C}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AC}(\text{s}) + \text{B}_2(\text{g})$ 的热力学平衡常数为 0.006 . 若某一系统的 $p(\text{B}_2\text{C}) = p(\text{B}_2)$ 则该系统将 ()

- (a) 向左移动; (b) 向右移动; (c) 达到平衡; (d) 无法判断;

6. 对弯曲液面 (非平面) 所产生的附加压力:

- (A) 一定不等于零 (B) 一定等于零
(C) 一定大于零 (D) 一定小于零

7. 一级反应, 反应物反应掉 $1/n$ 所需要的时间是:

- (A) $-0.6932/k$ (B) $(2.303/k) \lg[n/(n-1)]$
(C) $(2.303/k) \lg n$ (D) $(2.303/k) \lg(1/n)$

8. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3% , 当有催化剂存在时, 其转化

率应当是

- (A) 大于 25.3% (B) 小于 25.3%
(C) 等于 25.3% (D) 不确定

9. 欲要比较各种电解质的导电能力的大小, 更为合理应为

- (A) 电解质的电导率值
(B) 电解质的摩尔电导率值
(C) 电解质的电导值
(D) 电解质的极限摩尔电导率值

10. 在等温、等压下, 电池以可逆方式对外作电功的热效应 Q_R 等于:

- (A) $Q_R = \Delta H$ (B) $Q_R = zFT(\partial E/\partial T)_P$
(C) $Q_R = zFE(\partial E/\partial T)_P$ (D) $Q_R = nEF$

二. (16 分)

1.00mol 单原子分子理想气体由 202.65kPa、10.0dm³ 恒容升温至压力为 2026.5kPa, 再恒压压缩至体积为 1.00dm³, 求整个过程的 W、Q、 ΔU 及 ΔH

三. (15 分)

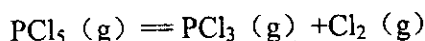
CO 分子中 C、O 原子间距离 $r = 1.1281 \times 10^{-10} \text{m}$, 原子量分别为 12 和 16, 试计算 298.15K 下 CO 分子的摩尔平动熵及摩尔转动熵。

四. (12 分)

60.0°C 时甲醇和乙醇的饱和蒸气压分别为 83.39kPa 和 47.01kPa, 两者能形成理想溶液。由其形成的某液、气平衡体系气相中甲醇的摩尔分数为 0.5898, 试计算该体系的总压及液相中乙醇的摩尔分数。

五. (15 分)

五氯化磷蒸气的离解反应为



今 1.00mol $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在 250.0°C、101.325kPa 下达到离解平衡, 此时混合物的密度为 $2.695 \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的离解度及反应的热力学平衡常数。已知 PCl_5 的摩尔质量为 $208.26 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

六. (8 分)

证明: 对 1mol 范德华气体, $(\partial S/\partial V)_T = R/(V_m - b)$ 。

七. (12 分)

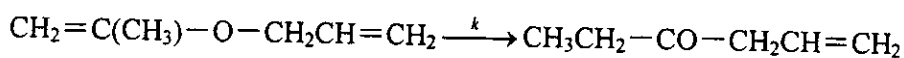
在 298K 时, 在水中有一个半径为 $9 \times 10^{-10} \text{m}$ 的蒸汽泡, 求泡内的蒸气压。已知 298K 时水的饱和蒸气压为 3167Pa, 密度为 $997 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\gamma_0 = 7.197 \times 10^{-2} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

八. (12 分)

某反应在催化剂作用下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15K) 比非催化反应的降低 $20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 降低 $50 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 298.15K 下, 催化反应速率常数与非催化反应速率常数之比。

九. (15 分)

异烯丙基—烯丙基醚(A)在气态可异构化为烯丙基丙酮(B), 即



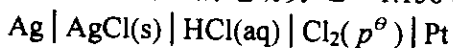
实验测得 $k/\text{s}^{-1} = 5.4 \times 10^{11} \exp(-12300\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$

(1) 该反应的活化能为多少?

(2) 在 $T=423\text{K}$ 时, 当 $p_{A,0} = 1.000p^\ominus$, 求 $p_B = 0.395p^\ominus$ 所需的时间?

十. (15 分)

298K 时测得下列电池的电动势 $E = 1.136\text{V}$,



在此温度下, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$.

请计算: $\text{AgCl}(\text{s})$ 的标准生成吉布斯自由焓 $\Delta_f G_m^\ominus$, 活度积 K_{ap} 。