

南京理工大学

2007 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 200703010

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, 写在试卷上不评分

相关常数:

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}; \quad F = 96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一. 填空选择题 (30 分)

1. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + (15/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
则 (A) $\Delta U = 0$, $\Delta H < 0$, $Q = 0$ (B) $\Delta U = 0$, $\Delta H > 0$, $W = 0$
(C) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $Q = 0$ (D) $\Delta U \neq 0$, $\Delta H \neq 0$, $Q = 0$
2. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性?
(A) ΔH (B) ΔG (C) $\Delta S_{\text{总}}$ (D) ΔU
3. 今有 298K, p^θ 的 N_2 气 [状态 I] 和 323K, p^θ 的 N_2 [状态 II] 各一瓶, 问哪瓶 N_2 气的化学势大?
(A) $\mu(\text{I}) > \mu(\text{II})$ (B) $\mu(\text{I}) < \mu(\text{II})$
(C) $\mu(\text{I}) = \mu(\text{II})$ (D) 不可比较
4. 在抽空密闭容器中加热 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 当体系建立平衡时, 其独立组分数为 _____, 自由度数为 _____。
5. 对于理想气体间反应, 以各种形式表示的平衡常数中, 其值与温度和压力皆有关系的是:
(A) K_c (B) K_c (C) K_p (D) K_c
6. 若用 γ 和 a_2 分别表示溶液的表面张力和活度, 则在定温下加入表面活性剂后:
(A) $d\gamma/d a_2 > 0$ (B) $d\gamma/d a_2 < 0$
(C) $d\gamma/d a_2 = 0$ (D) $d\gamma/d a_2 \geq 0$
7. 某化学反应的方程式为 $2\text{A} \rightarrow \text{P}$, 则在动力学研究中表明该反应为
(A) 二级反应 (B) 基元反应 (C) 双分子反应 (D) 无法确定
8. 催化剂能极大地改变反应速率, 以下说法不正确的是:
(A) 催化剂改变了反应历程
(B) 催化剂降低了反应的活化能
(C) 催化剂改变了反应的平衡, 以致使转化率大大地提高了
(D) 催化剂能同时加快正向和逆向反应速率
9. 在饱和 AgCl 溶液中加入 NaNO_3 , AgCl 的饱和浓度如何变化
(A) 变大 (B) 变小 (C) 不变 (D) 无法判定
10. 若算得电池反应的电池电动势为负值时, 表示此电池反应是:
(A) 正向进行 (B) 逆向进行
(C) 不可能进行 (D) 反应方向不确定

二. (16分)

在 373K 及 p^θ 条件下, 使 2mol 水向真空蒸发为水蒸气, 终态为 p^θ 、373K, 求此过程中的 W 、 Q 及 $\Delta_{\text{vap}}U^\theta$ 、 $\Delta_{\text{vap}}H^\theta$ 、 $\Delta_{\text{vap}}S^\theta$ 。水的气化热为 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水在 373K 时的密度为 $0.9798 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。假设水蒸气可作为理想气体。

三. (15分)

已知 N_2 分子的转动惯量 $I = 13.9 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 求 1mol N_2 分子在 25°C 时各转动热力学函数 $G_r(r)$ 、 $H_r(r)$ 、 $F_r(r)$ 、 $U_r(r)$ 、 $S_r(r)$ 。

四. (12分)

在 0.1kg 苯中加入 0.01376kg 联苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$) 所组成的溶液的沸点为 357.3K, 求:

(1) 沸点升高常数

(2) 苯的摩尔蒸发热

已知苯和联苯的摩尔质量分别为 $0.0781 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.1542 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 纯苯的沸点为 355.6K。

五. (15分)

N_2O 离解的平衡常数如在 298K 时 $K_p = 14283 \text{ Pa}$, 338K 时 $K_p = 2.64 \times 10^4 \text{ Pa}$, 试计算 1 mol N_2O 的解离热及 318K, 101325 Pa N_2O 的解离度为若干?

六. (8分)

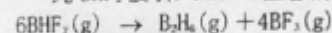
证明: 对理想气体, 有: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{P}{C_V}$

七. (12分)

在 298K, 小水滴的蒸气压是平面水蒸气压的 2.7 倍, 求液滴半径? 已知这时纯水的 γ_s 为 $7.197 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 密度为 $997.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

八. (12分)

纯 BHF_2 被引入 292K 恒容的容器中发生下列反应



不论起始压力如何, 发现 1 小时后反应物分解 8%

(1) 求反应级数

(2) 计算速率常数

(3) 当起始压力是 101325 Pa, 求 2 小时后容器中的总压力

九. (15分)

气相反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 若当成基元反应来处理, 已知 673K 时 $k = 2.34 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $E_a = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 673K 时该反应的 $\Delta_r^\ddagger H_m^\theta$, $\Delta_r^\ddagger S_m^\theta$, $\Delta_r^\ddagger G_m^\theta$ 及指前因子 A 。

十. (15分)

有电池 $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}(\text{Ac})_2(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgAc}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 在 298K 时电动势

$E = 0.372\text{V}$, 在 308K 时 $E = 0.374\text{V}$, 已知 298K 时 $E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80\text{V}$,

$E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340\text{V}$

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 298K 时, 当电池有 2F 的电量通过时, 求 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 Q_r 的值, 设电动势 E 随 T 的变化是均匀的