

南京理工大学

2011 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 613

科目名称: 物理化学

满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

相关常数: $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

一、单选题 (每题 2 分, 共 20 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、298K 时, 石墨的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ ()

- A. 大于零 B. 小于零 C. 等于零 D. 不能确定

3、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

4、下列各式中表示偏摩尔量的是 ()

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

5、900°C 时, 反应 $2\text{CuO(s)} = \text{Cu}_2\text{O(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)}$ 的 $K_p^\circ = 0.128$, 则平衡压力为 ()

- A. 12970 Pa B. 1660 Pa C. 35464 Pa D. 6485 Pa

6、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

7、反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的速率常数为 6.93 min^{-1} , 则反应物 A 的浓度从 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间为 ()

- A. 0.2 min B. 0.1 min C. 1 min D. 2 min

8、根据过渡态理论, 液相双分子反应的实验活化能 E_a 与活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m$ 之间的关系为 ()

- A. $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m$ B. $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + RT$

C. $E_a = \Delta_r^\circ H_m - RT$ D. $E_a = \Delta_r^\circ H_m + 2RT$

9、已知反应 $H_2 + I_2 = 2HI$ 的速率 $r_{HI} = kc_{H_2}c_{I_2}$ ，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

10、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

二、证明：对理想气体，有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \frac{pC_{V,m}}{R}$ 。（9分）

三、1 mol 某理想气体（ $C_{V,m}=2.5R$ ，与温度无关）在 $p \sim V$ 图上沿直线从状态 1（对应的压力 $p_1=3p^\circ$ ，体积 $V_1=2 \text{ dm}^3$ ，规定熵 $S_{m,1}=182.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）可逆变化到状态 2（对应的压力 $p_2=p^\circ$ ，体积 $V_2=4 \text{ dm}^3$ ），请计算该过程的 Q 、 W 和体系的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。（18分）

四、已知 25°C 时水的蒸气压 $p^*=3.167 \text{ kPa}$ ，凝固点降低常数 $K_f=1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ ，沸点升高常数 $K_b=0.51 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。某含不挥发性溶质的水溶液在 -1.5°C 时凝固。计算（1）该溶液的正常沸点；（2） 25°C 时该溶液的蒸气压；（3） 25°C 时该溶液的渗透压。（16分）

五、已知 400K 时，反应 $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$ 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。（18分）

六、 $N_2(g)$ 和 $CO(g)$ 的摩尔质量都为 $28 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，转动特征温度分别为 2.68K 和 2.42K 。求 300K 时 N_2 和 CO 的标准平动熵和转动熵，并比较大小，分析原因。（16分）

七、已知电池 $Pt|H_2(g, p^\circ)|HBr(a_{\pm}=1)|AgBr(s)|Ag(s)$ 在 25°C 时的可逆电池电动势

$$E^\circ = 0.0713 \text{ V}, \text{ 电动势的温度系数 } \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p = -5.0 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$$

（1）写出电池的电极反应及电池反应；

（2）计算该电池反应在 25°C 时的 $\Delta_r H_m^\circ$ 、 $\Delta_r S_m^\circ$ 和 $\Delta_r G_m^\circ$ ；

（3）若上述反应电池的 HBr 溶液的质量摩尔浓度为 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在 25°C 下测得电池电动势为 0.0815 V ，求溶液中 HBr 的活度 a 为多少？（15分）

八、正丁醇的蒸汽骤冷至 0°C 时开始凝结，此时正丁醇过饱和蒸气压 p 与 0°C 时正丁醇的饱和蒸气压之比为 4，已知正丁醇的分子量为 $74\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， 0°C 时的表面张力为 $0.0261\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度为 $1000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，求此过饱和蒸气所凝结成的液滴的半径。(10 分)

九、已知在一定温度范围内，反应 $\text{A}\rightarrow\text{B}$ 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 $[\text{A}]_0=0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，求 30 分钟后 B 的浓度。(14 分)

十、某二组分体系相图如图所示。试确定相区 I~V 以及 CD 线存在的稳定相态和自由度，画出 a, b, c, d 各点所代表的体系冷却时的步冷曲线。(14 分)

