

南京航空航天大学

二〇〇五年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学 II

说明: 答案一律写在答题纸上, 写在试卷上无效

一. 名词解释 (共 30 分, 每题 6 分)

1. 化学位和偏摩尔量
2. 表面张力和表面功
3. 活化能和表观活化能
4. 基元反应和非基元反应
5. 相律与活度

二. 选择题 (共 20 分, 每题 2 分, 只选一个答案)

1. 将一只保温瓶作为研究系统, 打开瓶盖后该系统, 为 ____。
A. 敞开系统 B. 封闭系统 C. 隔离系统 D. 孤立系统
2. 系统从一个状态出发, 经历一系列变化后又回到原来状态, 这一过程称为 ____。
A. 等温过程 B. 等容过程 C. 等压过程
D. 绝热过程 E. 循环过程
3. 状态是由许多状态函数来确定的, 下列哪组量不是状态函数 ____。
A. (H、U) B. (A、G) C. (P、T) D. (Q、W)
4. 以下四种都可用作为判别自发过程的热力学判据, 但有些判据对系统都有要求, 其中适用于任意系统的判据是 ____。
A. 化学势判据 B. 亥姆赫兹判据 C. 熵判据 D. 吉布斯函数判据
5. 若一化学反应满足下列条件 ____, 该反应可自发进行。
A. $\Delta_r G^\circ > 0$ B. $J^\circ < K^\circ$ C. $\Delta_r H^\circ > 0$ D. $\Delta_r S^\circ < 0$
6. 解决“ ΔG 与温度的关系”是 ____。
A. 范特荷夫等压方程 B. 范特荷夫等温方程 C. 吉布斯—杜亥姆方程 D. 吉布斯—亥姆赫兹方程
7. 与纯溶剂相比, 形成溶液, 通常会导致 ____。
A. 蒸气压上升, 沸点升高, 凝固点下降 B. 蒸气压下降, 沸点升高, 凝固点下降
C. 蒸气压下降, 沸点下降, 凝固点下降 D. 蒸气压下降, 沸点升高, 凝固点上升
8. 对于一个化学反应, 压力影响较小的近似等式 ____。
A. $\Delta_r H_m^\circ(T) \approx \Delta_r H_m(T)$ B. $\Delta_r G_m^\circ(T) \approx \Delta_r G_m(T)$ C. $\Delta_r S_m^\circ(T) \approx \Delta_r S_m(T)$
9. 下列化学反应平衡后, 增大压力, 反应能正向进行的是 ____。
A. $2C_2H_6(l) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(g)$
B. $2C_2H_6(g) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(g)$
C. $2C_2H_6(l) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$
10. 20℃时某有机酸在水和醚中的分配系数为 0.4, 若 100cm³ 水中含有有机酸 5g, 用 60cm³ 的醚一次倒入含酸水中, 留在水中的有机酸有几克? ____。
A. 1g B. 3g C. 2g D. 4g

三. 计算题 (共计 80 分, 每题 10 分)

1. 5mol 水在 100℃ 及 101325Pa 下气化, 求 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。设蒸气为理想气体。(水的质量气化焓为 $2259\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) (10 分)。

2. 计算反应: $\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ 的 K° (298K) (10 分)

$$R = 8.3145\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

	C (S)	H ₂ (g)	CH ₄ (g)
$\Delta_r H_m^\circ$ (298. K)	0	0	-74.85 (kJ · mol ⁻¹)
S_m° (298K)	5.69 J/(mol · K)	130.58 J/(mol · K)	186.19 J/(mol · K)

3. 291K 时, MgSO_4 水溶液的体积与 MgSO_4 的质量摩尔浓度 b_2 的关系在

$$b_2 < 0.07\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 时可表示为, } V/\text{cm}^3 = 1001.2 + 34.69[(b_2/b^\circ) - 0.07]^2$$

计算 $b_2 = 0.05\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b^\circ = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时 MgSO_4 (用右下标 "2" 表示) 和水 (用右下标 "1" 表示, 取 1000g 水作为计算基准) 的偏摩尔体积 V_2 和 V_1 。(10 分)

4. 导出反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的

(1) $\ln K^\circ = f(T)$, 并算出 K° (600K) (6 分)

(2) 600K 时 NH_3 的分解百分率 α (4 分)

有关数据如下 (均为 298K):

物质	$\Delta_f H_m^\circ$ (298K) KJ · mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ$ (298K) kJ · mol ⁻¹	S_m° (298K) J · mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_{pm}(B)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} = a + bT + cT^2$		
				a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-6}$
NH ₃	-46.19	-16.64	192.50	26.3	33.01	-3.03
H ₂	0	0	130.6	28.07	-0.83	2.008
N ₂	0	0	191.5	27.86	4.26	—

5. 在 50.00g CCl_4 中溶入 0.5126g 萘 ($M = 128.16\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 测得沸点升高 0.402K, 若在等量溶剂中溶入 0.6216g 某未知物, 测得沸点升高 0.647K, 求此未知物的摩尔质量 (10 分)。

6. 已知: 钨在 2600K 与 3000K 之蒸气压分别为 $7.213 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 与 $9.172 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 求 (1) 钨的摩尔升华热。
(2) 在抽真空情况下, 将钨在 3200K 下不断加热, 求钨蒸气压。(10 分)

7. 氧化铝陶瓷表面需要镀银作为导电电极, 问当烧至 1200K 时, 液态银能否润湿氧化铝陶瓷表面? 已知: 1200K 时 $\sigma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S}) = 1.00 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\sigma(\text{Ag}, \text{L}) = 0.92 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\sigma(\text{Ag}, \text{L}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S}) = 1.77 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ (提示: 可从液固气三相接触点 O 受到 $\sigma_{\text{L-S}}$ 、 $\sigma_{\text{L-G}}$ 和 $\sigma_{\text{S-G}}$ 三个力的作用相互平衡, 合力为零, 导出杨氏方程, 根据润湿角大小判断) (10 分)。

8. $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 为二级反应, $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$ 的起始浓度 $C_0 = 0.005\text{mol/L}$, 在 500°C 下反应进行 300S 后有 25% 的反应物分解, 510°C 下反应进行 300S 后有 35% 的反应物分解, 求:

(1) 反应的活化能 (5 分)

(2) 490°C 下反应进行 300S 后反应物的分解率 (5 分)。

四. 作图与说明 (共 10 分)

氯化钾和氟钽酸钾形成化合物 $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$, 其熔点为 1031K, 并且在氯化钾的摩尔分数为 0.2 和 0.8 时, 分别与 KCl 、 K_2TaF_7 形成两个低共熔体, 低共熔点均为 973K,

KCl 熔点为 1043K, K_2TaF_7 熔点为 999K。

- (1) 绘出 KCl - K_2TaF_7 体系相图
- (2) 标明相图各区的相态
- (3) 应用相律说明在低共熔点的自由度。

五. 证明题 (共 10 分)

试证明, 在恒压过程中, 体系内能的变化可以用下式表示之:

- (1) $dU = [C_p - p(\partial V / \partial T)_p]dT$ (5 分)
- (2) 对于理想气体, 证明上式可变为 $dU = C_v dT$ (5 分)