

南京航空航天大学

二〇〇八年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

说明: 所有试题答案必须写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

一、填空题 (1~34 题, 每空 1.5 分, 共 90 分。请将答案标清题号和空格编号全部书写于答题纸上)

1. 仅在 (①) 的极限条件下, 各种气体才都准确服从 $pV=nRT$ 的定量关系, (②) 才是一个对各种气体都适用的常数。
2. 气体能够液化, 说明分子之间有 (③) 作用; 而液体和固体难于压缩, 说明分子之间有 (④) 作用。
3. 范德华认为: 真实气体在与理想气体相同的条件下, 其压力应当 (⑤) 理想气体的压力, 其体积应该 (⑥) 理想气体的体积。
4. 某钢瓶装 990kPa 的理想气体, 在恒温 300K 时, 放出部分气体, 使瓶内压力下降为 690kPa。放出的气体在 100kPa 时所占体积为 30.0 dm^3 , 该钢瓶的体积应为 (⑦) 。
5. 通常所说的系统是指 (⑧) 系统, 它与隔离系统的不同之处在于它与环境之间有 (⑨) 交换。
6. 通常所说的状态是指平衡状态, 系统处于平衡态时, 应满足下述四个条件: (⑩) 平衡、(⑪) 平衡、相平衡和化学平衡。
7. 在 101.325kPa、100℃时, 将 1mol 水全部缓慢蒸发为水蒸气, 此过程的 ΔH (⑫), ΔS (⑬), ΔG (⑭)。
8. 计算过程的热只能通过过程始末的状态函数 (⑮) 或 (⑯) 的增量进行。
9. 在绝热、恒压、非体积功为零的封闭系统中发生反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 使系统的温度升高、体积变大。此过程的 W (⑰), ΔU (⑱), ΔS (⑲)。
10. 熵增原理适用于 (⑳) 系统, 亥姆霍兹函数和吉布斯函数判据则适用于 (㉑) 系统。
11. 根据卡诺定理, 在相同的高低温两热源之间, 可逆热机与不可逆热机相比, 做功更 (㉒); 还可知道, 与冬天相比, 所有热机在夏天做功更 (㉓)。
12. 标准摩尔熵和标准摩尔生成焓的定义过程的不同之处在于: 前者是一个 (㉔) 过程; 后者是 (㉕) 过程。
13. 根据克拉佩龙方程和克劳修斯-克拉佩龙方程可以知道: 当压力增大时, 水的凝固点将 (㉖); 水的沸点将 (㉗)。
14. 根据拉乌尔定律可知: 稀溶液中溶剂的蒸气压与 (㉘) 的摩尔分数成正比; 并可以推知: 稀溶液中溶剂的蒸气压下降值与 (㉙) 的摩尔分数成正比。

15. 在恒温恒压下, 理想液态混合物的混合过程的 $\Delta_{\text{ix}}V$ (30) 0; $\Delta_{\text{ix}}G$ (31) 0。
16. 对于多组分多相系统中发生的变化, 应该用 (32) 判据来判断过程的可能性。
17. 在理想稀溶液中, 把溶质的组成 $b_B^\circ =$ (33) 而又符合亨利定律的假想态, 规定为溶质 B 的标准状态。对于真实溶液中溶质 B 的标准化学势, 是指在一定温度、标准压力下, 溶质 B 的 (34) $=1$ 时的化学势。
18. 对于反应 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$, 在恒温时减小反应系统的体积, 其标准平衡常数 K° 将 (35), 其化学平衡将向 (36) 移动。
19. 对于反应 $1.5\text{H}_2(\text{g}) + 0.5\text{N}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$, 在恒温恒压下向反应系统中通入水蒸气, 其标准平衡常数 K° 将 (37), 其化学平衡将向 (38) 移动。
20. 相律的表达式为 (39)。
21. 在单组分相图中的面表示 (40); 线表示 (41); 点表示 (42)。
22. 对于双组分气-液系统, 当其中一个组分偏离拉乌尔定律时, 则另一个组分也必将 (43), 而且偏离的方向 (44)。
23. 25°C 时, $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液的离子强度和平均活度系数分别为 (45)。
24. 氯气电极的半反应方程式为 (46)。
25. 已知 25°C 时电池 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的标准电动势为 -0.58V , 则 AgCl 的溶度积为 (47), AgCl 在水中的溶解度为 (48)。
26. 25°C 时电对 AgCl/Ag 的标准电极电位为 $+0.22\text{V}$, 电池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势为 0.322V , 此时电池中电解质溶液的 pH 为 (49)。
27. 某化合物分子 ABCD 为平面三角形, 在三角形的三个顶角上分别为不同原子。当温度趋向于 0K 时, 1mol 该化合物晶体的残余熵的最大值为 (50)。
28. 恒温恒压下液体的表面张力可以表示为吉布斯函数对 (51) 的偏导数, 其表达式为: (52)。
29. 液滴的曲率半径愈小, 则其液面所承受的附加压力愈 (53), 其附加压力的指向为 (54)。
30. 根据 Schulze-Hardy 规则, 用电解质聚沉溶胶时, 电解质中能够起聚沉作用的离子电荷符号应该是 (55), 而且离子价数愈高, 聚沉能力则愈 (56)。
31. 某非基元反应 $A + B \rightleftharpoons gG + dD$ 的反应速率方程可以表示为 (57)。
32. 在某给定条件下, 反应 $2\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$ 中测得 CH_3 自由基的摩尔浓度变化速率为 $d[\text{CH}_3]/dt = -1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应的反应速率为 (58)。
33. 对于真实液态混合物, 其中组分 B 的化学势表达式为 (59)。
34. 离子独立运动定律的含义是: (60)。

二、计算题 (35~39 题, 每题 9 分, 共 45 分)

35. 已知在 101.325kPa 、 273.15K 时, 冰 ($\text{H}_2\text{O}, \text{s}$) 的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m = 6.012\text{kJ/mol}$, 在 $263.15 \sim$

273.15K 范围内, 过冷水和冰的平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 76.28 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.20 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。求在 101.325kPa、263.15K 时, 过冷水结冰的摩尔凝固焓。

36. 300K 时, 某容器中含有 H_2 和 N_2 , 总压力为 150kPa。在恒温条件下, 将 N_2 分离后, 该容器的质量减少了 14.0g, 压力降为 50kPa。求算:

①容器的体积;

②容器中 H_2 的量;

③容器中 H_2 和 N_2 的摩尔分数。

37. 已知在 101.325kPa、0℃时, O_2 在水中的溶解度为 44.9mL/kg, N_2 在水中的溶解度为 23.5mL/kg, 水的凝固点降低系数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg}/\text{mol}$ 。求算被 101.325kPa 的空气 { $\phi(\text{O}_2) = 0.21$, $\phi(\text{N}_2) = 0.79$ } 所饱和了的水的凝固点比纯水的凝固点降低了多少?

38. 已知 25℃时:

	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\circ / \{\text{kJ}/\text{mol}\}$	-1399.8	-917.0	-661.8	-228.6

求下列反应在 25℃平衡时的蒸气压。

① $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;

② $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

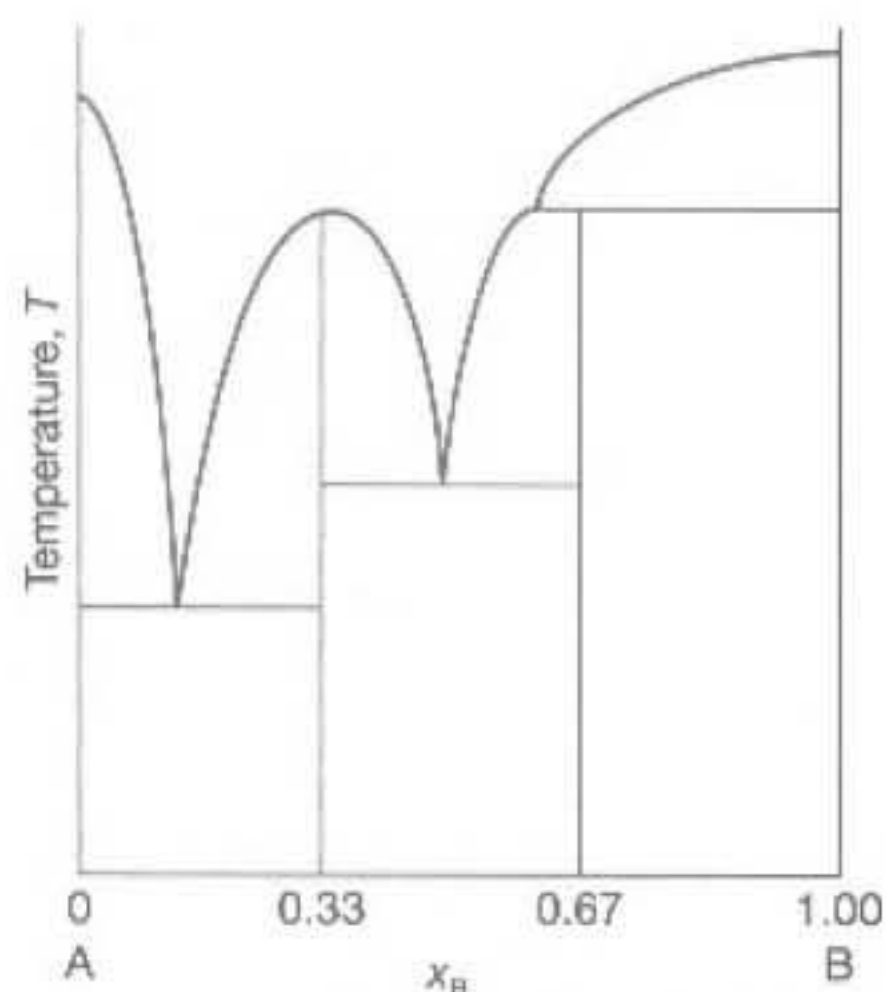
39. 在一个较宽的温度范围内测量了电池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HBr}(\text{aq}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的标准电动势, 发现其符合下列关系:

$$E^\theta / \text{V} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298) - 3.45 \times 10^{-6} (T / \text{K} - 298)^2$$

试计算反应在 298K、标准状态下进行时的标准 Gibbs 函数变、标准焓变和标准熵变。

三、计算题与其他题 (40~42 题, 每题 5 分, 共 15 分)

40. 标出所给液-固相图的各个区域的物种和相态, 如果存在化合物请指出其分子式。



41. 20℃及 101325Pa 条件下, 将一滴半径 $r_1 = 1\text{mm}$ 的水滴分散为一堆半径 $r_2 = 10^{-3}\text{mm}$ 的小水滴, 环境至少需要对其作多少功? (已知 20℃时水的表面张力为 $72.8\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)

42. 反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 存在如下机理:

273.15K 范围内, 过冷水和冰的平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 76.28 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.20 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。求在 101.325kPa、263.15K 时, 过冷水结冰的摩尔凝固焓。

36. 300K 时, 某容器中含有 H_2 和 N_2 , 总压力为 150kPa。在恒温条件下, 将 N_2 分离后, 该容器的质量减少了 14.0g, 压力降为 50kPa。求算:

- ①容器的体积;
- ②容器中 H_2 的量;
- ③容器中 H_2 和 N_2 的摩尔分数。

37. 已知在 101.325kPa、0℃时, O_2 在水中的溶解度为 44.9mL/kg, N_2 在水中的溶解度为 23.5mL/kg, 水的凝固点降低系数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg}/\text{mol}$ 。求算被 101.325kPa 的空气 $\{\phi(\text{O}_2) = 0.21, \phi(\text{N}_2) = 0.79\}$ 所饱和了的水的凝固点比纯水的凝固点降低了多少?

38. 已知 25℃时:
- | | | | |
|---|--|---------------------------|--------------------------------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | $\text{CuSO}_4(\text{s})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |
| $\Delta_f G_m^\circ \{\text{kJ}/\text{mol}\}$ | -1399.8 | -917.0 | -661.8 |
| | | | -228.6 |

求下列反应在 25℃平衡时的蒸气压。

- ① $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;
- ② $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

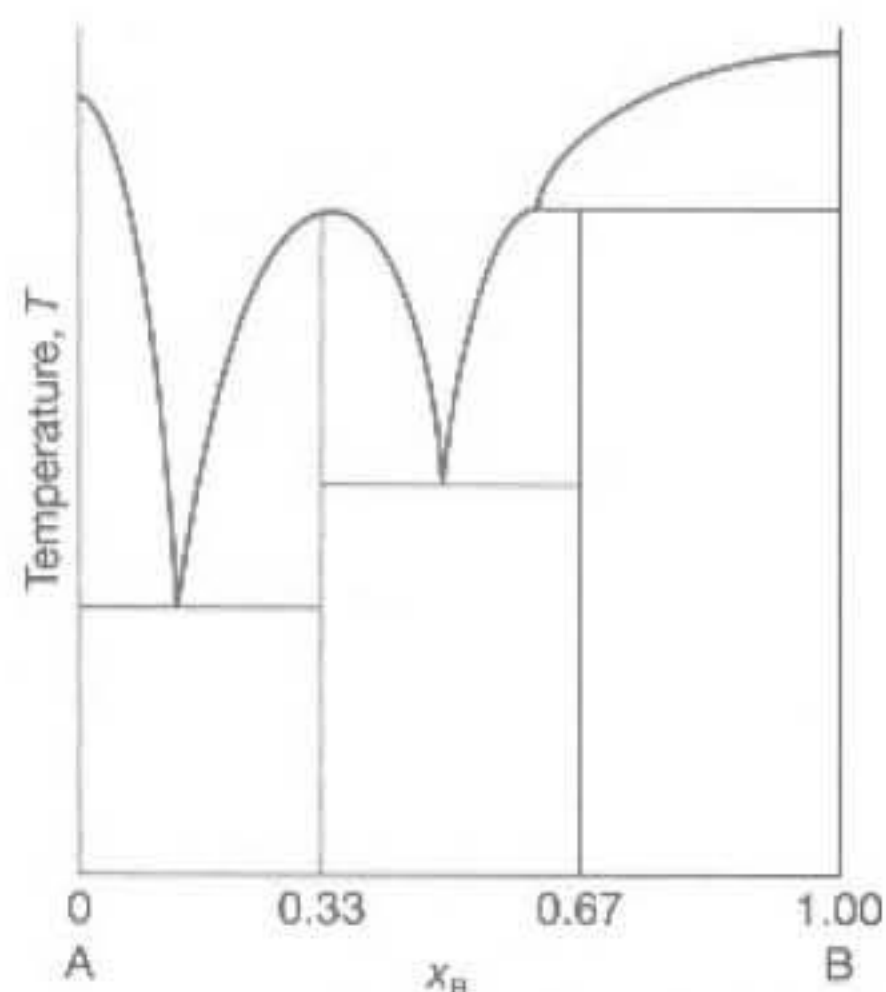
39. 在一个较宽的温度范围内测量了电池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HBr}(\text{aq}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的标准电动势, 发现其符合下列关系:

$$E^\theta / \text{V} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298) - 3.45 \times 10^{-6} (T / \text{K} - 298)^2$$

试计算反应在 298K、标准状态下进行时的标准 Gibbs 函数变、标准焓变和标准熵变。

三、计算题与其他题 (40~42 题, 每题 5 分, 共 15 分)

40. 标出所给液-固相图的各个区域的物种和相态, 如果存在化合物请指出其分子式。



41. 20℃及 101325Pa 条件下, 将一滴半径 $r_1 = 1\text{mm}$ 的水滴分散为一堆半径 $r_2 = 10^{-3}\text{mm}$ 的小水滴, 环境至少需要对其作多少功? (已知 20℃时水的表面张力为 $72.8\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
42. 反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 存在如下机理:

南京航空航天大学

二〇〇八年硕士研究生入学考试试题参考答案

考试科目: 物理化学

一、填空题 (1~34 题, 每空 1.5 分, 共 90 分。请将答案标清题号和空格编号全部书写于答题纸上)

1. (① 压力趋近于零) (② R)
2. (③ 引力) (④ 斥力)
3. (⑤ $>$) (⑥ $<$)
4. (⑦ 10 dm^3)
5. (⑧ 封闭) (⑨ 物质) 交换。
6. (⑩ 热) (⑪ 力)
7. (⑫ >0) (⑬ >0) (⑭ $=0$)
8. (⑮ U) (⑯ H)
9. (⑰ <0) (⑱ <0) (⑲ >0)
10. (⑳ 隔离) (㉑ 封闭)
11. (㉒ 大); (㉓ 小)
12. (㉔ 变温) (㉕ 等温)
13. (㉖ 降低) (㉗ 升高)
14. (㉘ 溶剂) (㉙ 溶质)
15. (㉚ $=$) (㉛ $<$)
16. (㉜ 化学势)
17. (㉝ 1 mole / kg) (㉞ a)
18. (㉟ 不变) (㊱ 右)
19. (㊲ 不变) (㊳ 左)
20. (㊴ $f=C-P+2$)
21. (㊵ 某一相态的热力学稳定区域); (㊶ 相应两相之间相互转变的热力学平衡关系); (㊷ 三相平衡共存时的热力学条件)。
22. (㊸ 偏离拉乌尔定律), (㊹ 相同)。
23. (㊺ $3.00 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 0.880)
24. (㊻ $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$)
25. (㊼ 1.6×10^{-10}), (㊽ $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。
26. (㊾ 0.86)。

27. (60) $S = k \ln 3N = 1.381 \times 10^{-23} \times 6.023 \times 10^{23} \ln 3 = 9.134 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

28. (61) 系统表面积) (62) $\left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P}$)。

29. (63) 高), (64) 指向液体内部)。

30. (65) 与胶体粒子带电符号相反), (66) 强)。

31. (67) $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^x c_B^y$)。

32. (68) $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。

33. (69) $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B$)。

34. (60) 无限稀释电解质中离子彼此独立运动, 互不影响, 其摩尔电导率等于阴、阳离子摩尔电导率之和)。

二、计算题 (35~39 题, 每题 9 分, 共 45 分)

35. $\Delta H_{m,1} = 76.28 \times (273.15 - 263.15) = 762.8 \text{ J/mol}$

$\Delta H_{m,2} = -\Delta_{\text{fus}} H_m = -6012 \text{ J/mol}$

$\Delta H_{m,3} = 37.20 \times (263.15 - 273.15) = -372.0 \text{ J/mol}$

$\Delta_1 H_m = \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} + \Delta H_{m,3} = -5.62 \text{ J/mol}$

36. (1) $n(\text{N}_2) = 14.0 / 28.0 = 0.50 \text{ mole}$

$V = n(\text{N}_2)RT/p(\text{N}_2) = 0.50 \times 8.314 \times 300 / (150 - 50) = 12.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

(2) $n(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)V/(RT) = 50 \times 10^3 \times 12.47 \times 10^{-3} / (8.3145 \times 300) = 0.250 \text{ mol}$

(3) $y(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) / \{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)\} = 0.667$

$y(\text{H}_2) = 0.333$

37. $n_1(\text{O}_2) = 101325 \times 44.9 \times 10^{-6} / (8.3145 \times 273.15) = 2.003 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$n_1(\text{N}_2) = 101325 \times 23.5 \times 10^{-6} / (8.3145 \times 273.15) = 1.049 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$n_2(\text{O}_2) = 0.21 \times n_1(\text{O}_2) = 4.207 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$n_2(\text{N}_2) = 0.79 \times n_1(\text{N}_2) = 8.283 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$b(\text{O}_2 + \text{N}_2) = (4.207 + 8.283) \times 10^{-4} = 1.249 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$

$\Delta T_f = 1.86 \times 1.249 \times 10^{-3} = 2.32 \times 10^{-3} \text{ K}$

38. (1) $\Delta G_{m,1}^\theta = -917.0 - 2 \times 228.6 + 1399.8 = 25.600 \text{ kJ/mol}$

$p_1(\text{H}_2\text{O}) = \{\exp(25600 / (8.3145 \times 298.15))\}^{1/2} \times 100 = 0.57 \text{ kPa}$

(2) $\Delta G_{m,2}^\theta = -661.8 - 228.6 + 917.0 = 26.600 \text{ kJ/mol}$

$p_1(\text{H}_2\text{O}) = \{\exp(26600 / (8.3145 \times 298.15))\} \times 100 = 2.19 \times 10^{-3} \text{ kPa}$

39.

$$T = 298K$$

$$E^\theta = 0.07131V$$

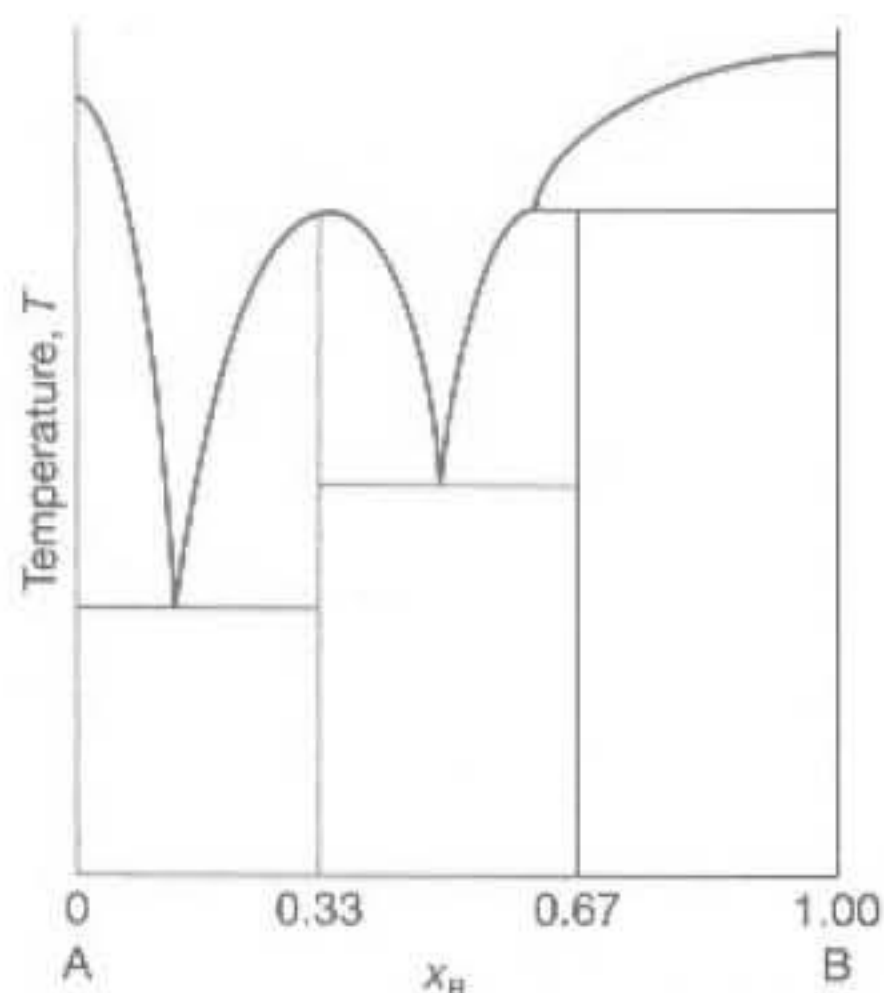
$$\Delta_r G^\theta = -nFE^\theta = -6.880kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\frac{dE}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r S^\theta = 1 \times 96485 \times 10^{-4} \times (-4.99 \times 10^{-4}) = -48.2 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r G^\theta + T\Delta_r S^\theta = -21.2 kJ \cdot mol^{-1}$$

三、计算题与其他题 (40~42 题, 每题 5 分, 共 15 分)



40. 化合物: AB_2

$$A_1 = 4\pi r_1^2 \quad A_2 = n \times 4\pi r_2^2 \quad \frac{4}{3}\pi r_1^3 = n \times \frac{4}{3}\pi r_2^3 \quad n = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 \quad \therefore A_2 = 4\pi r_1^2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)$$

$$\begin{aligned} 41. \quad W &= \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA = \gamma(A_2 - A_1) = \gamma 4\pi r_1^2 \left(\frac{r_1}{r_2} - 1\right) \\ &= 72.8 \times 10^{-3} \times 4 \times 3.1416 \times (10^{-3})^2 \times (1000 - 1) = 9.14 \times 10^{-4} J \end{aligned}$$

42. 以下三式联立即得:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 = k_a[N_2O_5] - k'_a - k_b[NO_2][NO_3]$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + [NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

$$[NO_2][NO_3] = \frac{k_c}{k_b}[NO][N_2O_5] = \frac{k_a[N_2O_5]}{k'_a + k_b}$$

$$\therefore \frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] \left(1 - \frac{k'_a}{k'_a + k_b} + \frac{k_b}{k'_a + k_b}\right) = -\frac{2k_a k_b [N_2O_5]}{k'_a + k_b}$$