

南京航空航天大学

2018 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 630

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!

一、 填空题 (本题共 60 分, 根据题示每空格 1 分或 2 分)

- 理想气体在微观上具有两个特征: ① _____; ② _____。
- 今有 300 K, 104.365 kPa 的湿烃类混合气体 (含水蒸气的烃类混合气体), 其中水蒸气的分压为 3.167 kPa。现欲得到除去水蒸气的 1 kmol 干烃类混合气体, 试求①应从湿烃混合气中除去水蒸气的物质的量为 _____ (2 分); 所需湿烃类混合气体的初始体积为 _____ (2 分)。
- 状态函数分为广度量 and 强度量, U 、 G 、 V_m 、 p 四个状态函数中, 为广度量的是 _____ (2 分); 为强度量的是 _____ (2 分)。
- 焦耳实验的结果表明水槽中水量足够大, 水温 _____ (维持不变或微小上升)。
- 理想气体膨胀时, 在恒温可逆过程中, 系统对环境做功的绝对值比不可逆过程的要 _____ (大或小); 气体被压缩时, 在恒温可逆过程中, 环境对系统做功比不可逆过程的要 _____ (大或小)。
- 节流膨胀是在 _____ 条件下, 气体的始末态压力分别保持恒定不变情况下的膨胀过程。在室温和常压情况下, 多数气体经过节流膨胀后产生 _____ (致冷效应或致热效应), 而氢气等少数气体产生 _____ (致冷效应或致热效应)。
- 某双原子理想气体 4 mol, 从始态 $p_1 = 50 \text{ kPa}$, $V_1 = 160 \text{ dm}^3$ 经绝热可逆压缩到末态压力 $p_2 = 200 \text{ kPa}$, 求末态温度 $T_2 =$ _____ (2 分); $W =$ _____ (2 分)。
- 冬季利用热泵从室外 273K 的环境吸热, 向室内 291K 的房间供热, 若每分钟用 100 kJ 的功开动热泵, 最多热泵每分钟向室内供热 _____ kJ (2 分)。
- 绝热容器中有一隔板, 将 1.5 mol 的 N_2 和 1 mol 的 O_2 隔开, 两边皆为 400K, 1 dm^3 , 求抽掉隔板后混合过程中系统熵变 $\Delta_{\text{mix}} S =$ _____ (2 分)。
- 在 25.00 g 苯中溶入 0.245 g 的苯甲酸, 测得凝固点降低值 $\Delta T_f = 0.2048 \text{ K}$, 试求苯甲酸在苯中的分子式为 _____ (二聚体或三聚体, 已知苯的 $K_f = 5.07 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}$) (2 分)。

11. 对于反应 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ，在恒温时增大系统的总压力，其标准平衡常数 K^\ominus 将 _____，其化学平衡将 _____ 移动。
12. 对于反应 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ，在恒温恒压下向反应系统中通入氦气，其标准平衡常数 K^\ominus 将 _____，其化学平衡将 _____ 移动。
13. 与速率常数的实验结果相比，由碰撞理论计算的结果往往偏大，这通常是由于碰撞理论的模型未充分考虑反应物的 _____，以及有效碰撞的 _____ 所致。
14. 界面张力也被称为 _____，其定义是增加单位界面面积所导致的 _____。
15. 液体在固体表面的接触角定义为 _____ 与固体表面切线之间的夹角，接触角愈大意味着与固体表面相接触的液滴采取更加 _____ 的形状。
16. 恒温下，一个与磁场相关的系统，当场强恒定时，相律的数学表达式一般为 _____；此时对于独立三组份系统，相数最多可以有 _____ 个相。
17. 在统计热力学中，彼此相同并且完全没有相互作用力的粒子定义为 _____ 子，它们是 _____ 分辨的。
18. 设浓度为 $0.1250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某电解质溶液的电导率为 $2.250 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，该电导率指的是单位体积该溶液的 _____，此溶液的摩尔电导率为 _____ $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
19. 一般来说，当温度下降时，液体的表面张力会 _____，若此时该液体形成弯曲液面，其曲率相对于降温前的变 _____。
20. 某连串反应： $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ ，随着反应进行，若希望尽快获得尽可能多的 C，则要求第一步反应与第二步反应的速率常数之比的数值 _____；在此条件下，系统中 B 的数量变化可用会 _____ 近似处理。
21. 在 A、B、C 三组分液态部分互溶混合物相图中，有可能出现的相区有 _____ 和 _____。
22. 当气体在固体表面发生吸附时，若气体的压力很低，可用 *Langmuir* 吸附模型来描述其行为，这是因为 _____，当气体压力升高到一定程度时，上述描述将发生显著偏差，此时若改用 _____ 模型来描述其行为则有可能改善偏差。
23. 统计热力学理论所基于的两个基本热力学状态函数是 _____ 和 _____。
24. 电极发生极化的本质是 _____，此时在电极/溶液界面发生 _____。
25. 某电池反应的 $\Delta_r S$ 在 25°C 时为 -30 J/K ，则该电池工作在 25°C 时将 _____（吸/放热），此时其与环境间交换的热量的绝对值最多为 _____。
26. 链反应是复合反应，其中活化能最大的步骤是 _____。若通过加入某种物质来终止一

个链反应，该物质必须具备_____的能力。

27. 测定溶液的电导时，需要用交流电作为电源，这是为了避免_____，电桥的平衡臂上的并联电容是用来_____。

二、 计算题等（本题共 90 分。共 9 题，每题 10 分）

1. 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\theta(298\text{ K}) = -285.83\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，373K 时 H_2O 的 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 298~423K 的温度范围内， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\bar{C}_{p,m}$ 分别为 75.7 和 $33.9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，试计算 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 423K 的 $\Delta_f H_m^\theta$ 。
2. 在 273.2 K 和 1.0 MPa 压力下， 10 dm^3 理想气体，用下列几种不同方式膨胀到最后压力为 $1.0\times 10^5\text{ Pa}$ ：(1)等温可逆膨胀；(2)绝热可逆膨胀；(3)在外压恒定为 $1.0\times 10^5\text{ Pa}$ 下绝热膨胀。试计算上述各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。[假定 $C_{V,m}=12.47\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，且与温度无关]
3. 97.11℃时，纯水的饱和蒸气压为 91.3 kPa，在此温度下，乙醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）的质量分数为 3 %的乙醇水溶液上方的蒸气总压为 101.325 kPa，今有另一乙醇的摩尔分数为 0.02 的乙醇水溶液，求此水溶液在 97.11℃下的蒸气总压。[摩尔质量数据：C 12.011；O 15.9994；H 1.0079]
4. 一定条件下，Ag 与 H_2S 可能发生下列反应：
$$2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$$

25℃，100 kPa 下，将 Ag 置于体积比为 10:1 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 混合气体中，
(1) Ag 是否会发生腐蚀而生成 Ag_2S ？
(2) 混合气体中 H_2S 气体的体积分数为多少时，Ag 才不至于被腐蚀生成 Ag_2S ？
[已知 25 时， $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 与 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 的标准生成吉布斯函数分别为 $-33.56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-40.26\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
5. 实验测得，由下列反应组成的可逆电池：
$$\text{Cd}(\text{s}) + \text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Hg}(\text{l})$$

其电动势与温度的关系为：

$$E_t = [0.6708 + 1.02 \times 10^{-4}(t/^{\circ}\text{C} - 25) - 2.4 \times 10^{-6}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^2] \text{V}$$

求该反应在 45°C 时的 $\Delta_r H_m^{\theta}$ 、 $\Delta_r G_m^{\theta}$ 、 $\Delta_r S_m^{\theta}$ 。

6. 水的正常沸点为 100°C 。另已知 180°C 时水的饱和蒸汽压为 1003.5 kPa 。现测得在某压力容器，水的沸点为 152°C ，试估算该容器中的压力。
7. (1) 在常压下，液体 A 的沸点为 a，液体 B 的沸点为 b，彼此完全不互溶；二者形成二组分系统，有一个共沸点 c，对应组成为 $A/B = 1/3$ （摩尔比），且 $c < a < b$ 。请画出该系统的气-液-液 T-x 示意图，标示图中各相区及其相组成。

(2) 若上述系统中，A 为水，进行水蒸气蒸馏，试推导出获得单位质量 B 所需要水的质量的表达式，即水蒸气消耗系数 w_{H_2O} / w_B 。

8. 298K 下，有浓差电池：



其中 $b_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $\gamma_{\pm,1} = 0.1$ ； $b_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $\gamma_{\pm,2} = 0.32$ 。已测得在两液体界面处 Cd^{2+} 离子的迁移数平均值 $t(\text{Cd}^{2+}) = 0.37$ 。

试写出电池反应，并计算此时的液体接界电势 $E(\text{液接})$ 和电池的电动势 E 。

9. 用旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数和半衰期，请回答下列问题：
- (1) 列出实验使用的仪器设备和试剂；
- (2) 解释实验原理，给出实验操作步骤；明确实验需要采集哪些数据；
- (3) 给出实验数据的处理方法以及如何计算获得反应的速率常数和半衰期；
- (4) 如何估计该反应的表现活化能。