

# 南京航空航天大学

## 2014 年硕士研究生入学考试初试试题 ( A 卷 )

科目代码: 630

满分: 150 分

科目名称: 物理化学

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 (60 分) (共 60 个空格, 每个空格 1 分, 共 60 分)

1. 分子之间的相互作用力是分子间的距离的函数。气体分子之间的距离较大, 故气体分子之间的相互作用力 \_\_\_\_\_; 液体和固体的分子间距较小, 因此它们的分子之间的相互作用力 \_\_\_\_\_。
2. 范德华方程通过用 \_\_\_\_\_ 修正项和 \_\_\_\_\_ 修正项修正理想气体状态方程式从而实现了对实际气体的描述。
3. 隔离系统与环境之间没有 \_\_\_\_\_ 交换, 也没有 \_\_\_\_\_ 交换。
4. 盖斯定律指出: 一个给定的化学反应, 其恒容热或恒压热只取决于过程的始态和末态, 与过程经过的具体途径无关。由于恒容热等于 \_\_\_\_\_, 恒压热等于 \_\_\_\_\_, 因此, 这实际上反映的是状态函数的基本性质, 但是绝不意味着热是状态函数。
5. 气体膨胀或被压缩时, 不可逆过程的功 \_\_\_\_\_ 可逆过程的功。这就意味着, 气体被压缩时, 在可逆过程中环境对系统所做的功比不可逆过程中做的功要 \_\_\_\_\_。
6. 在隔离系统中发生反应  $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 使得系统的温度升高, 则该系统的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0。
7. 在恒温、恒压、非体积功为零条件下的系统中发生反应:  $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 此过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0。
8. 对于确定的环境温度, 若要使得传出的同样热量可做的功更多, 则热机的燃烧温度应尽量 \_\_\_\_\_; 另一方面, 采用水冷方式的热机比采用空气冷却的热机做功更 \_\_\_\_\_。
9. 已知水在  $-10^\circ\text{C}$  时的饱和蒸汽压为  $287\text{Pa}$ , 若在  $-10^\circ\text{C}$ 、 $287\text{Pa}$  时, 一定量的水缓慢蒸发为水蒸气, 则此过程的  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 0。
10. 一定温度时, 理想气体混合物中的组分气体的标准态是指该组分气体单独存在于混合物的 \_\_\_\_\_ 以及压力为 \_\_\_\_\_ 时的状态。

11. 每个组分在全部组成范围内都服从拉乌尔定律的液态混合物称为 \_\_\_\_\_ ；其混合吉布斯函数  $\Delta_{\text{mix}}G$  \_\_\_\_\_ 0。
12. 根据溶液中溶剂的化学势公式可知，溶液中溶剂的化学势低于同温度时纯溶剂的化学势的原因是因为溶液中溶剂的摩尔分数 \_\_\_\_\_ 1，由此导致溶剂的蒸汽压下降、凝固点降低、溶质不挥发的溶液沸点 \_\_\_\_\_ 等依数性性质。
13. 作为判定过程可逆与否的判据，熵增原理适用于 \_\_\_\_\_ 系统，吉布斯函数判据适用于 \_\_\_\_\_ 系统。
14. 当反应商  $J$  \_\_\_\_\_ 标准平衡常数  $K^\ominus$  时， $\Delta_r G_m < 0$ ，反应 \_\_\_\_\_ 进行。
15. 已知反应  $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ，若降低温度，其标准平衡常数  $K^\ominus$  将 \_\_\_\_\_，其化学平衡将 \_\_\_\_\_ 移动。
16. 过渡状态理论认为，相对于反应物，过渡状态不仅拥有 \_\_\_\_\_ 的能量，而且在 \_\_\_\_\_ 上也发生了变化，使之更加易于转化为反应产物。
17. 作为更加常用的称呼，表面能常被称为 \_\_\_\_\_。表面能还有另一个名称是比表面吉布斯函数，其定义是增加 \_\_\_\_\_ 所致的吉布斯函数的增量。
18. 液体在固体表面的接触角变大时，液滴的外形趋向于 \_\_\_\_\_，此时固体的表面能向 \_\_\_\_\_ 变化。
19. 恒温恒压下，系统的相律的数学表达式一般为 \_\_\_\_\_；此时对于双组份系统，相数最少时的自由度为 \_\_\_\_\_。
20. 根据统计热力学观点，理想气体的分（原）子被视为 \_\_\_\_\_ 子，它们是 \_\_\_\_\_ 分辨的。
21. 设浓度为  $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的某电解质溶液的电导率为  $b \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，其含义是指单位体积溶液的 \_\_\_\_\_，则其摩尔电导率为 \_\_\_\_\_  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
22. 将指定液体置于固体表面形成液滴，当固体表面能下降时，该液滴的曲率半径将 \_\_\_\_\_，液滴的形状趋向于 \_\_\_\_\_。
23. 某连串反应： $A \rightarrow B \rightarrow C$ ，随着反应进行， $B$  的数量将 \_\_\_\_\_； $C$  的数量将 \_\_\_\_\_。
24. 在新相生成前后，系统要经历亚稳态。亚稳态通常有四种，它们分别是：过热液体； \_\_\_\_\_；过饱和溶液和 \_\_\_\_\_。
25. Langmuir 等温吸附模型基于下述 4 条基本前提： \_\_\_\_\_；固体表面均匀； \_\_\_\_\_； \_\_\_\_\_；

吸/脱附处于动态平衡。

26. 统计热力学认为,相依子之间存在\_\_\_\_\_。相依子系统的例子之一是\_\_\_\_\_。
27.  $KCl$  常用作构造盐桥的试剂,因为其具备\_\_\_\_\_的特性。需注意,如果溶液中含有某些离子,如\_\_\_\_\_,则应改换其它合适的盐。
28. 某电池反应的 $\Delta_r S$ 在 $25^\circ C$ 时为 $20 J/K$ ,该电池 $25^\circ C$ 时可逆工作将\_\_\_\_\_ (填吸热或放热),此时与环境交换的热 $Q_r =$ \_\_\_\_\_。
29. 基元反应的\_\_\_\_\_与其反应分子数相等,而非基元反应的反应分子数只能由\_\_\_\_\_确定。
30. 溶液表面吸附现象使得溶质在表面层的浓度不同于溶液本体浓度,所谓负吸附溶质在表面层中的浓度相对于溶液本体更\_\_\_\_\_,此时溶液的表面张力相对于纯溶剂更\_\_\_\_\_。

## 二. 计算题 (90 分) (共 9 题, 每题 10 分, 共 90 分)

1. 已知 $27^\circ C$ 时水的饱和蒸汽压为 $3.567 kPa$ 。现有一个密闭的瓶中装有水和空气,恒温 $27^\circ C$ 使其达到平衡,此时瓶内压力为 $101.325 kPa$ 。再将此瓶浸入 $100^\circ C$ 的水中,待瓶内温度稳定后,问此时瓶内压力应为多少? 设瓶内始终有水存在,且水和瓶子的体积的变化可以忽略。
2. 已知 $25^\circ C$ 时:
- |  |   |
|--|---|
| $Ag_2O(s) + 2HCl(g) = 2AgCl(s) + H_2O(l);$ | $\Delta_r H_m^\ominus = -323.35 kJ/mol$ |
| $2Ag(s) + 0.5O_2(g) = Ag_2O(s);$           | $\Delta_r H_m^\ominus = -31.0 kJ/mol$   |
| $0.5H_2(g) + 0.5Cl_2(g) = HCl(g);$         | $\Delta_r H_m^\ominus = -92.31 kJ/mol$  |
| $H_2(g) + 0.5O_2(g) = H_2O(l);$            | $\Delta_r H_m^\ominus = -285.83 kJ/mol$ |
- 求 $25^\circ C$ 时 $AgCl(s)$ 的标准摩尔生成焓。
3. 已知 $263.15 K$ 时 $H_2O(s)$ 和 $H_2O(l)$ 的饱和蒸气压分别为 $260 Pa$ 和 $287 Pa$ ,试求 $263.15 K$ 、 $101.325 kPa$ 时水结冰过程的 $\Delta G$ ,并判断过程能否自发进行。
4. 已知 $H$ 的相对原子质量为 $1.0079$ , $O$ 的相对原子质量为 $15.999$ , $C$ 的相对原子质量为 $12.0107$ 。 $60^\circ C$ 时甲醇的饱和蒸汽压为 $83.4 kPa$ ,乙醇的饱和蒸汽压为 $47.0 kPa$ ,二者可形成理想液态混合物。若此混合物中二者的质量分数均为 $0.5$ ,求 $60^\circ C$ 时此混合物的

平衡蒸气中甲醇和乙醇的摩尔分数。

5. 已知 N 的相对原子质量为 14.0067, O 的相对原子质量为 15.999, Br 的相对原子质量为 79.904。在体积为  $1.055\text{dm}^3$  的抽空容器中放入  $\text{NO}(\text{g})$ , 297.15K 时测得  $\text{NO}(\text{g})$  的压力为 24.131kPa, 再将 0.704g 的  $\text{Br}_2(\text{g})$  引入容器中, 并将温度升至 323.7K, 容器中发生反应:  $2\text{NOBr}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ , 反应达到平衡时, 系统总压力为 30.824kPa, 求此时该反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ 。

6. 水的正常沸点为  $100^\circ\text{C}$ 。另已知  $80^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸汽压为 47.343kPa。测得西藏某地的大气压为 56.323kPa, 试估算水在该地的沸点。

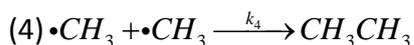
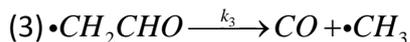
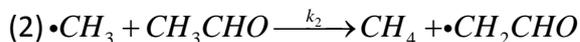
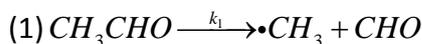
7. 从标准电极电势表所列数据中发现, 在 298.15K、强酸性环境( $\text{pH}=0.00$ )下, 所有镧系稀土元素电对  $M^{3+}/M$  中, 电势最正者为铈 (Eu), 其  $E^\ominus(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}) = -1.991\text{V}$ , 电势次正者为镱 (Yb), 其  $E^\ominus(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}) = -2.19\text{V}$ 。请回答下列问题:

(1) 欲将金属铈从标准状态下镧系稀土  $M^{3+}$  离子混合溶液 (各元素离子均为单位活度, 且  $\text{pH}=0.00$ ) 中沉积出来以实现其与其它元素单独分离, 选择还原剂时应遵循什么要求和条件? 这类合适的还原剂最有可能位于元素周期表的什么位置或区域?

(2) 在实施上述分离时, 确保沉积出纯的金属铈所对应的  $a_{\text{Yb}^{3+}}/a_{\text{Eu}^{3+}}$  比例最大值是多少?

8. 质量摩尔浓度分别为 0.01 和 0.02mol/kg 的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  两种溶液的离子平均活度因子分别为 0.571 和 0.860, 试求其各自的离子平均活度。

9. 对于乙醛的热分解有如下机理:



试推导:

(1) 甲烷的生成速率方程;

(2) 乙醛浓度随时间变化的速率方程。