

南京航空航天大学

2015 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. 当气体的压力比较小时, 可忽略 _____ 和 _____, 此时, 该气体可视为理想气体。
2. 由于 _____ 的存在, 范德华气体对器壁产生的压力 _____ 理想气体对器壁产生的压力。
3. 通常所说的系统是指 _____ 系统, 而在 _____ 系统中发生的任何过程, 其 $\Delta U = 0$ 。
4. 由于 $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____, 因此, 我们很容易理解盖斯定律: 在恒容或恒压条件下, 一个给定的化学反应的反应热, 只取决于过程的始态和末态, 与过程经过的具体途径无关。
5. 系统膨胀或被压缩时, 可逆过程的功 (代数值) 总是 _____ 不可逆过程的功 (代数值)。这就意味着, 系统膨胀时, 在可逆过程中系统对环境所做的功 (绝对值) _____ 不可逆过程中做的功 (绝对值)。
6. 在隔离系统中发生反应 $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 使得系统的温度升高, 压力增大, 则该系统的 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。
7. 在恒温、恒压、非体积功为零条件下的系统中发生反应: $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 此过程的 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。
8. 在绝热、恒容、非体积功为零条件下的系统中发生反应: $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 此过程的 ΔH _____ 0, ΔS _____ 0。
9. 根据热机能流图, 热泵型空调在冬季制热时, 向室内输送的热量 (能量值) 可大于其耗电量 (能量值), 这并不违反能量守恒定律, 此热量来自于 _____ 和 _____。
10. 已知水在 10°C 时的饱和蒸汽压为 1228Pa , 若在 10°C 、 1228Pa 时, 一定量的水缓慢蒸发为水蒸气, 则此过程的 ΔS _____ 0, ΔG _____ 0。

11. 根据克拉佩龙方程和克劳修斯-克拉佩龙方程可以知道：当压力减小时，水的凝固点将_____；水的沸点将_____。
12. 恒温、恒压时，一定量的理想液态混合物混合过程的 $\Delta_{\text{mix}}U$ _____ 0, $\Delta_{\text{mix}}S$ _____ 0。
13. 在一定压力时，若某一溶质 B 在两个不互溶的液相 (α 和 β 相) 中形成理想稀溶液，且具有形同的分子形式并达到平衡，根据能斯特分配定律，则可知 B 在 α 相和 β 相中的浓度的比值与 B 在两个液相中的浓度的大小_____，与温度_____。
14. 作为判定过程可逆与否的判据，_____函数判据适用于恒温、恒容、非体积功为零的过程，_____函数判据适用于恒温、恒压、非体积功为零的过程。
15. 当反应商 J _____ 标准平衡常数 K^\ominus 时， $\Delta_r G_m > 0$ ，反应 _____ 进行。
16. 对于反应 $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，若温度升高，其标准平衡常数 K^\ominus 将 _____，其化学平衡将 _____ 移动。
17. 过渡状态理论认为，与反应物相比，过渡状态不仅拥有_____的能量，而且在构型上也发生了变化，使之更加易于转化为反应产物。这个构型变化的信息体现在 Eyring 方程中的_____部分。
18. 表面张力也被称为表面能，它还有另一个名称是_____，其定义是增加单位表面积所致的_____的增量。
19. 在 25°C 下液体 A 的表面张力为液体 B 的一半，但是其密度为后者的 2 倍。现有一根毛细管插入液体 A 中时管中液面相对于管外的液面上升了 0.01m，则当其插入液体 B 时，管中液面将上升_____m；该毛细管对液体 A 的最大泡压与对液体 B 的最大泡压之比为_____。
20. 对于一个受温度、压力以及电场影响的系统，其相律的数学表达式为 _____；此时对于三组份系统，最大自由度为 _____。
21. 根据统计热力学观点，金刚石晶格中的碳原子被视为_____子，碳原子本身是_____分辨的。
22. 现知浓度为 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某电解质溶液的摩尔电导率为 $b \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则该溶液单位体积的电阻为_____，该溶液的电导率为_____ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。
23. 某连串反应： $A \rightarrow B \rightarrow C$ ，随着反应进行，_____的数量将随反应时间延长而减少；_____的数量将随反应时间延长而持续增加。
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：过冷液体；_____；过饱和蒸气和_____。

25. 根据 *Langmuir* 等温吸附模型, 吸附分子之间的相互作用力为_____, 发生吸附时第一个被吸附分子释放的热量与最后一个被吸附分子释放的热量之差为_____。
26. 萘醌与氮气在_____时具有相同的熵值, 该熵值的数值等于_____。
27. 在测定原电池电动势时使用盐桥的目的是_____。用作构造盐桥的理想电解质应具备_____的特性。
28. 某电池反应的 $\Delta_r S$ 在 25°C 时为 -12 J/K , 该电池在恒压、 25°C 时可逆运行, 其 $\Delta_r H$ 与该反应在电池外、同温度压力、无非体积功条件下进行时的 $\Delta_r H$ _____, 此时电池与环境交换的热 $Q_r =$ _____。
29. 反应 $A + B \rightleftharpoons \text{Product}$ 的速率方程是 $dp_A / dt = -kp_A p_B$, 25°C 下, 当 A 和 B 的初始压力 p_A^0 和 p_B^0 均为 1013.25 Pa 时, 反应的半衰期为 30 min 。则该反应 k 的数值为_____; 当 p_A 下降至初始压力的 $1/4$ 时所需的时间, 即 $t_{1/4}$ 为_____。
30. 溶液表面发生正吸附时, 溶质在表面层中的浓度_____于溶液本体, 此时溶液的_____相对于纯溶剂为低。

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

[可能用到的相对原子质量数据: H 1.0079; O 15.999; C 12.0107; N 14.0067]

- 某容器中含有氢气和氮气, 300K 时的总压力为 150kPa 。恒温条件下将氮气分离后, 容器的质量减少了 14.01g , 压力降为 50kPa 。求该容器的体积和容器中氢气的质量。
- 已知氩气的 $c_{p,m} = 20.768 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 铜的 $c_{p,m} = 24.435 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且随温度的变化可忽略, 现有容积为 100L 的绝热密闭容器中有一个绝热隔板, 两侧分别为 0°C 、 4mol 的氩气和 150°C 、 2mol 的金属铜。现撤去绝热隔板, 系统达到平衡, 求过程始末态的 ΔH 。
- 绝热恒容容器中有一个绝热耐压隔板, 隔板一侧为 2 mol 的 200K 、 50L 的氦气, 另一侧为 3 mol 的 400K 、 100L 的氮气。现将该绝热耐压隔板撤去, 两种气体混合达到平衡, 求此过程始末的 ΔS 。
- 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.166kPa , 质量蒸发焓为 $2217 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 求在 25°C 、 101.325kPa 时, 1mol 过饱和水蒸气转变为同温同压下的液体水的过程始末的 ΔS 。
- 设空气中仅含有氧气和氮气, 且两种气体的体积分数分别为: N_2 0.790 , O_2 0.210 。已知 25°C 时氧气溶于水的亨利系数为 4.40GPa , 氮气溶于水的亨利系数为 8.68GPa , 求 25°C 时被 101.325kPa 空气饱和的 1000g 水中所含有的氧气和氮气各自的质量。(注:

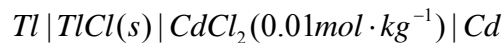
1GPa=10⁹Pa)

6. 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 在 200°C 时的标准平衡常数 $K^\ominus = 0.312$, 求在 200°C、200kPa 时, $\text{PCl}_5(\text{g})$ 进行上述反应的转化率。

7. 有下列 298K 下的标准电极电势等数据如下:

Tl^+ / Tl : -0.34V; $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$: -0.40V; $K_{sp}(\text{TlCl}) = 1.6 \times 10^{-3}$

试写出下列电池的阳极反应、阴极反应和电池反应, 并计算电池的标准电动势和电动势:



8. 25°C 下, 在盐酸溶液中, 被盐酸催化的乙酸乙酯 (标记为 A) 水解速率遵从以下速率方程:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][\text{HCl}]$$

式中 $k = 0.1 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。试计算当乙酸乙酯和盐酸的初始浓度分别为 $0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 乙酸乙酯水解完成 25% 所需的时间 (忽略逆向反应)。

9. Na 和 K 的正常熔点分别为 98°C 和 65°C, 二者会生成一个固体化合物 NaK, 该化合物在 10°C 分解为一个固体和一个含 60% K (摩尔%) 的熔体。该系统在 -5°C、75% K 处有一个低共熔点。试根据上述信息画出该系统相图的示意图, 标注各相区信息, 并分别给出对应以下三个总组成点的冷却曲线, 并指出冷却曲线上每个转折位置所对应的相态变化: 含 40% K、55% K、以及 90% K。