

南京航空航天大学

2016 年硕士研究生招生考试初试试题 (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!

[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]

一、填空题 (60 分) (共 60 个空格, 每个空格 1 分, 共 60 分)

1. 在理想气体模型中, 当两个分子距离较远时, 他们之间几乎不存在相互作用力; 随着分子间距离 r 逐渐减小, 分子间开始表现为_____ ; 当 $r=r_0$ 时, 势能降到最低, 分子间作用力为_____ ; 当 $r<r_0$ 时, 分子间相互作用则转变为_____。
2. 今有 20°C 的乙烷和丁烷混合气体, 充入体积为 200 cm^3 的真空容器中, 直至压力为 101.325 kPa , 测得混合气体的质量为 0.3897 g , 求乙烷的摩尔分数为_____, 丁烷的摩尔分数为_____。
3. 通常处理真实气体的 pVT 关系可用有一定物理模型的半经验方程, 其中最具有代表的是_____方程, 在该方程中, 设立体积修正项的原因是因为气体分子的_____已经不可忽略。
4. 通常所说的系统是指_____系统, 而在_____系统中发生的任何过程, 其 $\Delta U=0$ 。
5. 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更_____ ; 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更_____。
6. 在隔离系统中发生反应 $\text{CH}_4(\text{g})+2\text{O}_2(\text{g})=\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 使得系统的温度升高, 则该系统的 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。
7. 绝热容器中有一隔板, 将 3 mol 的 N_2 和 2 mol 的 O_2 隔开, 两边皆为 300K , 1 dm^3 , 求抽掉隔板后混合过程的系统熵变 $\Delta_{\text{mix}}S=$ _____。
8. 卡诺循环包括: 恒温可逆膨胀、_____、恒温可逆压缩、_____。
9. 在恒温、恒压、非体积功为 0 的条件下, 系统发生如下反应: $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})+7\text{O}_2(\text{g})=4\text{CO}_2(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 该系统的 ΔU _____ 0, ΔH _____ 0。

10. 一定量的乙醇在其正常沸点 78.4°C 时，全部缓慢蒸发为乙醇蒸气，则该过程始末的 ΔH _____ 0, ΔG _____ 0。
11. 根据克劳修斯不等式可知：系统中发生的一切可逆绝热过程的 ΔS _____ 0, 任一不可逆绝热过程的 ΔS _____ 0。
12. 下列不同类型、不同浓度的水溶液中，凝固点最高的是 _____, 凝固点最低的是 _____ : (1) $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ KCl}$; (2) $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; (3) $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ K}_2\text{CO}_3$; (4) $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HAc}$ 。
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，且具有相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其在两个液相中的浓度的大小 _____, 与温度 _____。
14. 对于反应 $\text{C}(\text{s})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})=\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$, 在恒温时增大系统的总压力，其标准平衡常数 K^{θ} 将 _____, 其化学平衡将 _____ 移动。
15. 对于反应 $\text{C}(\text{s})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})=\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$, 在恒温恒压下向反应系统中通入氦气，其标准平衡常数 K^{θ} 将 _____, 其化学平衡将 _____ 移动。
16. 过渡状态理论认为，相对于反应物，过渡状态的能量更 _____, 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. 指定液体在两固体表面有不同的接触角，对于较小的接触角，液滴的外形趋向于 _____, 该固体的表面张力相对较 _____。
19. 恒温恒压下，系统的相律的数学表达式一般为 _____; 此时对于三组份系统，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. 实验发现，某连串反应： $\text{A}\rightarrow\text{B}\rightarrow\text{C}\rightarrow\text{D}$, 可近似表示为 $\text{A}\rightarrow\text{C}\rightarrow\text{D}$, 这说明随着反应进行，

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。亚稳态具有特别的性质，造成其特殊性的本质原因是_____，例如，过饱和溶液是由于_____而保持单相液态。
25. *Langmuir* 等温吸附模型基于下述 4 条基本前提：单层吸附；_____；_____；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_____的离子，则应改换其它合适的盐。
28. 某电池反应的 $\Delta_r S$ 在 25°C 时为 10 J/K，该电池 25°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. 基元反应的级数与其_____相等，而非基元反应的反应级数只能由_____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，所谓正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. 25°C 时被水蒸气饱和了的湿乙炔气体（即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压）总压力为 138.7 kPa，于恒定总压下冷却到 10°C，使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25°C 及 10°C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。
2. 在 273.2 K 和 1.0 MPa 压力下，10 dm³ 的理想气体，用下列几种不同方式膨胀到最后压力为 1.0×10⁵ Pa：(1) 等温可逆膨胀；(2) 绝热可逆膨胀；(3) 在外压恒定为 1.0×10⁵ 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. 3.5 mol 的 H₂O(l) 于恒定 101.325 kPa 下由 25°C 升温并全部蒸发为 100°C 的 H₂O(g)，求该过程的热 Q 及系统的 ΔU 。（液体水的摩尔等压热容为 75.6 kJ mol⁻¹；水的摩尔蒸发焓为 40.668 kJ mol⁻¹；水蒸气视作理想气体）
4. 已知 263.15 K 时 H₂O(s) 和 H₂O(l) 的饱和蒸气压分别为 552 Pa 和 611 Pa，试求：(1) 273.15

K、101.325 kPa; (2)263.15 K、101.325 kPa 下结冰过程的 ΔG ，并判断过程(2)是否能发生。

5. 25°C，200 kPa 下，将 4 mol 的纯 A(g)放入带有活塞的密闭容器中，达到如下化学平衡： $A(g) = 2B(g)$ 。已知平衡时 $n_A=1.697$ mol， $n_B=4.606$ mol。

(1)求该温度下反应的 K^θ 和 $\Delta_r G_m^\theta$

(2)若总压为 50 kPa，求平衡时 A 和 B 物质的量。

6. 在 298 K、标准压力下，若要在某金属表面上电镀 Pb-Sn 合金，试计算镀液中两种离子的活度比至少应为多少？（忽略超电势的影响。已知 $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^\ominus = -0.13V$ ， $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^\ominus = -0.14V$ ）

7. 25°C 下的电池： $Pt(s) | H_2(g, p^\ominus) | HBr(aq, b) | AgBr(s) | Ag(s)$ ，有如下实验数据：

$b/(10^{-4}b^\ominus)$	4.042	8.444	37.19
E/V	0.47381	0.43636	0.36173

请根据题给数据，设计求算上述电池的标准电动势的方法，并计算出该电动势（提示：考虑离子强度的影响及活度与浓度的差别。假设 Debye-Huckel 极限定律适用）。

8. 已知液态碘在 389.7K 的蒸气压为 13.333 kPa，固态碘在 311.9K 的蒸气压为 0.133 kPa。碘的摩尔气化热和摩尔熔化热分别为 45.1 和 15.6 kJ mol⁻¹（设均不随温度改变）。求碘的三相点温度、压力和熔化熵。

9. 纯 BHF₂ 被引入 292 K 的容器中，维持恒容，发生下列反应： $6BHF_2(g) \longrightarrow B_2H_6(g) + 4BF_3(g)$ ，实验发现，不论起始压力如何，1 h 后反应物分解 8%。试计算：（1）反应级数及速率常数；（2）当起始压力为 101325 Pa 时，2 h 后容器中的压力。