

# 南京理工大学

## 2019 年硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 613 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, 写在答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!

可能用到的部分常数:

$$h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, k_B=1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}, F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, L=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

一、选择题 (每题 3 分, 共 30 分):

- 非理想气体进行绝热自由膨胀, 下述各组答案中正确的是 ( )  
A.  $\Delta U=0, \Delta S>0$  B.  $\Delta U>0, \Delta S=0$  C.  $\Delta U<0, \Delta S=0$  D.  $\Delta U=0, \Delta S<0$
- 重结晶制取纯盐的过程中, 析出的固体 NaCl 的化学势与母液中 NaCl 的化学势比较, 高低如何? ( )  
A. 前者高 B. 前者低 C. 两者相等 D. 两者不可比
- 沸点升高, 说明在溶剂中加入非挥发性溶质后, 溶剂的化学势比未加溶质前低, 而溶质的化学势与未加入前比如何变化? ( )  
A. 相等 B. 升高 C. 降低 D. 不一定
- 一定压力下氢气和石墨粉在没有催化剂存在时不发生反应, 则体系的组分数为 ( )  
A. 2 B. 3 C. 4 D. 5
- 反应  $2\text{NO}+\text{O}_2=2\text{NO}_2$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为负值, 当此反应达到平衡时, 若要使平衡向产物方向移动, 可以 ( )  
A. 升温加压 B. 升温降压 C. 降温升压 D. 降温降压
- 在一个连串反应  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$  中, 如果需要的是中间产物 B, 则为得其最高产率, 应当 ( )  
A. 增大反应物 A 的浓度 B. 增大反应速率  
C. 控制适当的反应温度 D. 控制适当的反应时间
- 下面哪一个反应的活化能为零? ( )  
A.  $\text{A}\cdot + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}\cdot$  B.  $\text{A}\cdot + \text{A}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{A}_2 + \text{M}$   
C.  $\text{A}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{A}\cdot + \text{M}$  D.  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$
- 已知 293K 时水-辛醇的界面张力为  $0.009 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 水-汞的界面张力为  $0.375 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 汞-辛醇的界面张力为  $0.348 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 由以上数据可以断定 ( )  
A. 水可以在汞-辛醇界面上铺展 B. 辛醇可以在汞-水界面上铺展  
C. 水不能在汞的表面铺展 D. 辛醇不能在汞的表面铺展
- 在 298.15 K、101.325 kPa 时, 摩尔平动熵  $S_{t,m}$  最大的气体是 ( )  
A.  $\text{H}_2$  B.  $\text{CH}_4$  C.  $\text{NO}$  D.  $\text{CO}_2$
- 原电池在等温等压可逆的条件下放电时, 与环境交换的热量等于 ( )  
A.  $\Delta H$  B.  $T\Delta S$  C.  $\Delta G$  D. 零

二 (12 分) 镉-甘汞电池反应式为  $\text{Cd}+\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})=\text{Cd}^{2+}+2\text{Cl}^-+2\text{Hg}$ , 如果各物质均处在标准状态下, 其原电池电动势  $E^\ominus$  (V) 与温度  $T$  (K) 的关系式为:

$$E^\ominus = 0.67 - 1.02 \times 10^{-4}(T-298) - 2.4 \times 10^{-6}(T-298)^2$$

(1) 请写出电池表示式及两电极反应;

(2) 求该电池反应在 40°C 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

三 (16 分) 苯在正常沸点 353K 下的  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 30.77 \text{ kJ/mol}$ , 今将 1mol 353 K、 $p^\ominus$  下的液体苯向真空等温蒸发为同温同压的蒸汽 (假设为理想气体):

(1) 求此过程中苯吸收的热量  $Q$  和做的功  $W$ ;

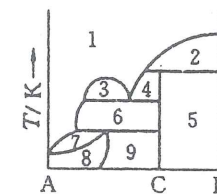
(2) 求苯的摩尔汽化熵  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$  和摩尔汽化自由能  $\Delta_{\text{vap}} G_m^\ominus$ ;

(3) 求环境的熵变  $\Delta S_{\text{环}}$ ;

(4) 应用有关原理判断上述过程是否为可逆过程?

四 (15 分) 求  $\text{NO}(\text{g})$  在 298 K、 $p^\ominus$  时的摩尔熵。已知  $\text{NO}$  的  $\Theta^r=2.42 \text{ K}$ ,  $\Theta^v=2690 \text{ K}$ , 电子基态和第一激发态简并度均为 2, 两能级差  $\Delta \epsilon=2.473 \times 10^{-21} \text{ J}$ 。

五 (15 分) 如图为某二组分凝聚体系的相图。



(1) 请指出图中相区 1-9 的相态和自由度;

(2) 若物系 a 和 b 在降温过程中分别经过 1-3-6-7-8 和 1-2-4-6-9 相区, 请画出它们各自的步冷曲线;

(3) 根据该相图, 若要在冷却熔液过程中得到尽可能多的纯固体化合物 C, 应如何控制熔液的浓度和冷却的最低温度?

六 (12 分) 银可能受  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  腐蚀而发生反应:  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。今在 298 K 和  $p^\ominus$  下, 将银放在等体积的  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  组成的混合气中。已知: 298 K 时,  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的标准摩尔生成吉布斯自由能分别为  $-40.26$  和  $-33.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试问 Ag 是否可能被腐蚀而生成硫化银?

(2) 在混合气中, 硫化氢的百分数应低于多少才不会发生腐蚀?

七 (12 分) 在 298K 时, 电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{HI}(\text{m})|\text{Au}(\text{s})+\text{Au}(\text{s})$ , 当 HI 浓度  $m=1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时,  $E=0.97 \text{ V}$ ; 当  $m=3.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时,  $E=0.41 \text{ V}$ 。电极  $\text{Au}^+|\text{Au}(\text{s})$  的  $\phi^\ominus$  值为 1.68 V, 试求:

(1) HI 溶液浓度为  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时的  $\gamma_{\pm}$ ;

(2)  $\text{Au}(\text{s})$  的活度积  $K_{\text{ap}}$ 。

八 (12 分) 在 673 K 时, 设反应  $\text{NO}_2(\text{g})=\text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$  可以进行完全, 产物对反应速率无影响, 经实验证明该反应是二级反应:  $-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$ 。速率常数  $k$  ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ) 与

$$\text{温度 } T(\text{K})\text{ 之间的关系为 } \ln k = \frac{-12886.7}{T} + 20.27。$$

(1) 求该反应的指前因子  $A$  和实验活化能  $E_a$ ;

(2) 若在 673 K 时, 将  $\text{NO}_2(\text{g})$  通入反应器, 使其压力为 26.66 kPa, 然后发生上述反应, 试计算反应器中的压力达到 32 kPa 所需的时间。

九 (12 分) 在 373 K 时, 水的表面张力为  $0.0589 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 密度为  $958.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 请问直径为  $10^{-7} \text{ m}$  的气泡内的蒸气压为多少? 在  $p^\ominus$  外压下, 能否从 373 K 的水中蒸发出这样大小的蒸气?

十 (14 分) 溴乙烷分解反应的速率常数  $k=3.8 \times 10^{14} \exp(-E_a/RT) (\text{s}^{-1})$ , 已知  $E_a=229 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。请计算:

(1) 第 1 秒钟内分解率为 1% 时的温度;

(2) 773K 时的  $\Delta_r^* H_m^\ominus$  和  $\Delta_r^* S_m^\ominus$ 。