

# 南京理工大学

## 2021 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!

部分常数:  $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ,  $k_B=1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $L=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

一. 单选题 (30 分, 每题 3 分)

1. 某化学反应产物的热容大于反应物的热容, 则反应热效应  $\Delta_r H_m^\circ$  与温度  $T$  的关系为 ( )

- A.  $\Delta_r H_m^\circ$  随  $T$  升高而增大    B.  $\Delta_r H_m^\circ$  随  $T$  升高而减小  
C.  $\Delta_r H_m^\circ$  不随  $T$  改变        D.  $\Delta_r H_m^\circ$  随  $T$  变化无规律

2. 已知反应  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  的速率  $r_{\text{HI}} = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$ , 则该反应为 ( )

- A. 双分子反应    B. 二级反应    C. 基元反应    D. 无反应级数反应

3. 某体系含有  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ , 则该体系的组分数为 ( )

- A. 2    B. 3    C. 1    D. 4

4.  $900^\circ\text{C}$  时, 反应  $2\text{CuO}(\text{s}) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$  的  $K^\circ = 0.128$ , 则平衡压力为 ( )

- A. 12970 Pa    B. 1660 Pa    C. 35464 Pa    D. 6485 Pa

5. 在一定温度下, 将一个大水滴分散成许多小水滴, 以下性质不变的是 ( )

- A. 表面能    B. 表面张力    C. 饱和蒸气压    D. 液面下的附加压力

6. 根据过渡态理论, 液相双分子反应的实验活化能  $E_a$  与活化焓  $\Delta_r^\ddagger H_m$  的关系为 ( )

- A.  $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m$                       B.  $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + RT$   
C.  $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m - RT$                 D.  $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + 2RT$

7. 下列各式中表示偏摩尔量的是 ( )

- A.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$     B.  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$     C.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C}$     D.  $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

8.  $298 \text{ K}$  时电池  $\text{Na}(\text{Hg})(a_1)|\text{Na}^+(\text{aq})|\text{Na}(\text{Hg})(a_2)$  为自发电池, 则活度  $a_1$  和  $a_2$  的关系为 ( )

- A.  $a_1 < a_2$     B.  $a_1 = a_2$     C.  $a_1 > a_2$     D.  $a_1$  和  $a_2$  可取任意值

9. 在  $298.15 \text{ K}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  时, 摩尔平动熵最大的气体是 ( )

- A.  $\text{H}_2$     B.  $\text{CH}_4$     C.  $\text{NO}$     D.  $\text{CO}_2$

10. 某双原子分子的振动频率为  $4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , 则其振动特征温度为 ( )

- A.  $83.3 \text{ K}$     B.  $1920.58 \text{ K}$     C.  $19.21 \text{ K}$     D.  $833 \text{ K}$

二 (8 分) 请证明:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$

三 (15 分)  $1 \text{ mol}$  某理想气体 ( $C_{V,m} = 2.5R$ , 与温度无关) 沿  $p \sim V$  图上一直线从状态 1 (对应压力  $p_1 = 3p^\circ$ , 体积  $V_1 = 2 \text{ dm}^3$ , 熵  $S_{m,1} = 182.44 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 可逆变化到状

态 2 (对应  $p_2 = p^\circ$ ,  $V_2 = 4 \text{ dm}^3$ ), 请计算该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。

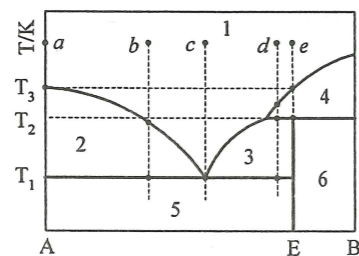
四 (15 分) 将  $0.01 \text{ kg}$  某不挥发性有机物 B 溶于  $1 \text{ kg}$  水中, 所形成的稀溶液的正常沸点为  $376.8 \text{ K}$ 。已知水的沸点升高常数  $K_b = 0.51 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 凝固点降低常数  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 请计算该溶液的凝固点  $T_f$ ; (2) 实验测得  $298.2 \text{ K}$  下该溶液的渗透压  $\Pi = 2p^\circ$ , 请计算该溶液中水的以物质的量分数标度的活度系数; (3) 计算  $298.2 \text{ K}$  时,  $\text{H}_2\text{O}(\text{纯水}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{溶液})$  的过程的  $\Delta G_m^\circ$ 。

五 (14 分) 已知  $400 \text{ K}$  时, 反应  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$  的  $K_p^\circ$  为  $0.1$ ; 若原料由  $1 \text{ mol}$   $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $1 \text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  组成 (气体可视作理想气体), 请计算 (1) 在该温度及压力  $p = 10 p^\circ$  时  $\text{C}_2\text{H}_4$  的转化率; (2) 平衡体系中各物质的摩尔分数。

六 (13 分) 水蒸气骤冷会发生过饱和现象, 在夏天的乌云中, 用飞机撒干冰微粒使气温骤降至  $293 \text{ K}$ , 水蒸气的过饱和度 ( $p/p^*$ ) 达到  $4$ , 已知  $293 \text{ K}$  时水的  $\gamma = 0.07288 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $\rho = 997 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 求 (1) 开始形成雨滴的半径; (2) 每滴雨中所含水分子数。

七 (19 分) 已知 101325 Pa 下, 某二组分凝聚体系的  $T-x$  相图如图, E 对应组成为  $x_B=0.8$ 。请回答下列问题: (1) 确定化合物 E 的最简分子式; (2) 写出相区 1~6 的稳定相态; (3) 低共熔点和转熔点各有哪些相共存? (4) 画出物系从  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  各点开始的步冷曲线; (5) 若物系  $b$  对应  $x_B=0.4$ , 低共熔点的  $x_B=0.6$ , 则 10 mol 物系  $b$  降温时最多能得到何种纯物质多少?



八 (18 分) 已知在一定温度范围内, 反应  $A \rightarrow B$  的速率常数  $k$  (单位  $\text{min}^{-1}$ ) 与温度  $T$  (单位 K) 的关系为  $\lg k = 7.0 - 4000/T$ 。(1) 请计算该反应的活化能和指前因子; (2) 若该反应在 30 秒时反应掉 50% A, 则体系的温度是多少?

九 (18 分) (1) 已知  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0.5355 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0.4029 \text{ V}$ 。请为下述反应设计一电池:  $\text{Cd}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s}) = \text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}}=1.0) + 2\text{I}^-(a_{\text{I}^-}=1.0)$ , 并写出电极反应和电池反应, 计算 298K 时电池的  $E^\circ$ 、反应的  $\Delta_r G_m^\circ$  和平衡常数  $K_a^\circ$ ; (2) 若将反应写成  $2\text{Cd}(\text{s}) + 2\text{I}_2(\text{s}) = 2\text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}}=1.0) + 4\text{I}^-(a_{\text{I}^-}=1.0)$ , 则  $E^\circ$ 、 $\Delta_r G_m^\circ$  和  $K_a^\circ$  又各是多少?