

南京理工大学

2008 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 2008003005

考试科目: 物理化学 (满分 150 分)

考生注意: 所有答案 (包括填空题) 按试题序号写在答题纸上, 写在试卷上不给分

相关常数:

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$
$$L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}; \quad F = 96485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一、选择题 (每小题 3 分, 共 15 分)

1. 已知 $\varphi^\ominus (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402\text{V}$, $\varphi^\ominus (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4029\text{V}$, 将金属铁粉和镉粉丢入含 $\text{Fe}^{2+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $\text{Cd}^{2+} (0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的溶液中, 铁粉和镉粉是否会溶解:

- (A) 铁粉和镉粉皆会溶解 (B) 铁粉和镉粉皆不会溶解
(C) 铁粉溶解、镉粉不溶 (D) 镉粉溶解、铁粉不溶

2. 忽略 CO 和 N₂ 的振动运动对熵的贡献差别。N₂ 和 CO 的摩尔熵的大小关系是:

- (A) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$ (B) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$
(C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$ (D) 无法确定

3. 液体在毛细管中上升的高度与下列那一个因素无关:

- (A) 温度 (B) 液体密度 (C) 重力加速度 (D) 大气压力

4. 电解质溶液中的反应速率受离子强度影响的规律, 下述说法中正确的应是:

- (A) 离子强度 I 越大, 反应速率越大
(B) I 越大, 反应速率越小
(C) 同号离子间反应, 原盐效应为正
(D) 电解质与中性反应物作用, 原盐效应为负

5. 反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B(I)}$; $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{D(II)}$, 已知反应 I 的活化能 E_1 大于反应 II 的

活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例?

- (A) 提高反应温度 (B) 延长反应时间
(C) 加入适当催化剂 (D) 降低反应温度

二、简答题 (10 分)

什么是状态函数? 它具有哪些数学性质?

三、证明题 (12 分)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

四、计算题 (14 分)

一定数量的某种理想气体, 在 400 K 时从 V_1 等温可逆膨胀到 V_2 的过程中, 从外界吸收了 836.6 J 的热量, 试计算本过程的 ΔG 。

五、计算题 (15 分)

293.15 K, 质量分数为 0.60 的甲醇水溶液的体积质量(密度)是 $0.8946 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在此溶液中水的偏摩尔体积为 $1.68 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求甲醇的偏摩尔体积 (已知水及甲醇的相对分子质量 M_r 分别为 18.02 及 32.04)。

六、计算题 (15 分)

已知 1393 K 时反应 ① $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{l}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 为 0.049 5, 反应 ② $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 1.40 \times 10^{-12}$ 。今将 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 置于 1393 K, 开始只含有 $\text{CO}(\text{g})$ 的容器内, 使反应达平衡, 试计算容器内氧的平衡分压力为多少? (注意 $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$)

七、计算题 (15 分)

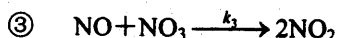
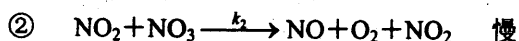
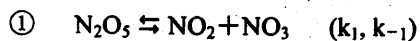
求 298.15 K 时, $\text{O}_2(\text{g})$ 的平动运动对热力学函数 $C_{p,m}$ 、 S_m 、 H_m 和 G_m 的贡献。

八、计算题 (12 分)

已知 CaCO_3 在 500°C 时分解压力为 101.325 kPa, 表面张力 $= 1.210 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度 $\rho = 3.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 若将 CaCO_3 研磨成半径为 $3 \times 10^{-8} \text{ m}$ 的粉末, 在 500°C 时的分解压力为多少?

九、计算题 (12 分)

已知 N_2O_5 分解反应的历程如下:



试写出该反应的

(a) 速率方程式

(b) 表观活化能与基元反应活化能的关系式

十、计算题 (15 分)

对某一特定的一级反应在 27°C 反应时, 经过 5000s 后, 反应物的浓度减少到初始值的一半, 在 37°C 时, 经过 1000s, 浓度就减半, 计算

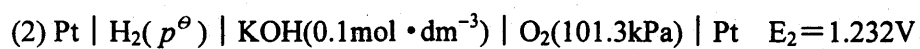
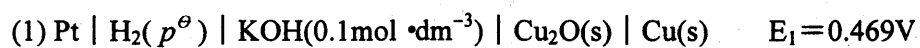
(1) 27°C 时的反应速率常数

(2) 37°C 反应时当反应物浓度降到其初始值的四分之一时所需的时间

(3) 该反应的活化能

十一、计算题(15 分)

298K 时, 两电池的电动势值如下:



请求算 298K 时 Cu_2O 的分解压力。