

浙 江 大 学

二〇〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 物理化学(乙) 编号 461

注意:答案必须写在答题纸上,写在试卷或草稿纸上均无效。

一、判断题(分别答“对”或“错”,不需要说明理由,每小题2分,共30分)

1. 随着温度升高,饱和液体的摩尔体积逐渐变大,而饱和蒸气的摩尔体积逐渐变小,在临界点处两者相等。

2. 克劳修斯-克拉佩龙方程: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_a^\theta H_m}{RT^2}$, 也可以用于纯物质任意两相平衡时压力与温度变化函数关系的描述。

3. 溶剂中加入溶质后,一定会使溶液的蒸气压降低,沸点升高,凝固点下降。

4. 在合成氨生产时对原料气循环使用,实际操作时,每隔一段时间要将循环气放空,其主要目的是减少 NH_3 含量,有利于反应向合成 NH_3 的方向移动。

5. 催化剂是影响化学反应标准平衡常数数值的主要因素之一。

6. 相平衡中杠杆规则适用于二组分系统的任何相区。

7. 相对于理想液态混合物,正偏差有利于精馏分离,负偏差不利于分离。

8. 电动势的测定中,常会用到盐桥,盐桥中的电解质溶液,其正负离子扩散速度几乎相同,而且不与电极和电解质溶液发生反应。

9. 在一些可溶性的碱的水溶液电解时,若以镀有铂黑的铂片作为电极,则在两极的电解产物分别为氧气和氢气,这时电解产物的量主要取决于电解质溶液的浓度和不同电解质溶液的本性。

10. 各种不同运动状态的能级间隔是不同的,对于独立子,其平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是振动能 > 转动能 > 平动能。

11. 通过理想气体分子的平动配分函数 $q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$ 可获得理想气体的热力学

状态函数 U , G 和 S 。

12. 微小晶体与普通晶体相比,微小晶体的溶解度较小。

13. 以 $\theta = \frac{bp}{1+bp}$ 表示的朗缪尔吸附等温式,不适用于组分能同时被强吸附的混合气体。

14. 酶催化广泛存在于自然界中,酶的催化活性高且选择性高、对温度的改变极为敏感、酶催化并不要求高温高压的条件,并且酶催化不易受各种杂质的影响。

15. 乳状液分为水包油型(O/W)和油包水型(W/O),在乳状液的形成中,到底形成哪一种与乳化剂的性质无关。

二、填空题 (第 2 小题 4 分, 其他每小题 3 分, 共 40 分)

1. 某气体符合状态方程 $p(V - nb) = nRT$, b 为常数。若一定温度和压力下, 摩尔体积 $V_m = 10b$, 则其压缩因子 $Z =$ _____。

2. 请填 “<”, “=” 或 “>” 符号。理想气体节流膨胀: ΔU ____0, ΔH ____0, ΔS ____0, ΔA ____0, ΔG ____0。系统经可逆循环后 $\Delta S_{\text{系统}}$ ____0; 经不可逆循环后, 系统的 $\Delta S_{\text{系统}}$ ____0, 环境的 $\Delta S_{\text{环境}}$ ____0。

3. 在温度为 T (K) 时某纯液体的蒸气压为 11732Pa, 当 0.2mol 的非挥发性溶质溶于 0.8mol 的该液体中而形成溶液时, 溶液的蒸气压为 5333Pa, 假设蒸气是理想的, 则在该溶液中溶剂的活度因子为_____。

4. 20℃时, 将压力为 100kPa 的 1mol 气态 NH_3 溶解到大量的、物质的量之比 $n(\text{NH}_3): n(\text{H}_2\text{O}) = 1: 21$ 的溶液中。已知此溶液 NH_3 的平衡蒸气分压为 3.6kPa, 则该转移过程的 $\Delta G_m =$ _____。

5. FeCl_3 和 H_2O 形成四种水合物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 则该系统的组分数 $C =$ ____。在恒定温度和压力下平衡共存的最多相数 $P =$ _____。

6. 某厂生产的压力锅, 标明锅内允许的最高温度为 423K。今以此压力锅烧水, 若水的平均汽化焓为 $40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则当达到 423K 时锅内压力约为_____。

7. 对于质量摩尔浓度为 b 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液, 若平均离子活度因子为 γ_{\pm} , 则此溶液的平均离子活度 a_{\pm} 与 γ_{\pm} 及 b 的关系为_____。

8. 291.15K 时纯水的 $\Lambda_m = 4.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 此时水中 $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则 291.15K 时纯水的电导率 $\kappa =$ _____。

9. 25℃时电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ 的电池电动势为 1.227 V, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ZnCl}_2$ 溶液的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.789$ 。该电池在 25℃时电池的标准电动势 = _____。

10. 按玻尔兹曼分布方式, 当 T 一定时粒子在两个能级上的分布取决于所处的能级及相应的简并度。能级 $\varepsilon_j = 2\varepsilon_i$ 、简并度 $g_j = 2g_i$ 与能级为 ε_i 、简并度为 g_i 的两个能级上分布的粒子数之比为_____。

11. 空气中有一球形液膜包围的气泡, 其直径为 2 mm, 若液体的表面张力为 $0.06\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, 则气泡内所受到的附加压力为_____。

12. 某化学反应的反应物消耗 3 / 4 所需时间是它消耗掉 1 / 2 所需时间的 2 倍, 则该反应为_____级反应。

13. 在光的作用下可发生 $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ 的反应, 当吸收 3.011×10^{23} 个光子时, 能生成 1mol 的 O_3 , 则该光化反应的量子效率 $\phi =$ 浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

三、(20 分) 一个带活塞 (磨擦及质量都可忽略) 的绝热气缸中有 300K、1000kPa 的 1mol 理想气体, 令其反抗恒定 200kPa 的外压膨胀至平衡, 计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 。已知 $C_{V,m} = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

四、(10 分) 20℃ 时, 压力为 101.325kPa 的 CO_2 在 1kg 水中可溶解 0.0017kg; 40℃ 时, 1kg 水中可溶解 0.001kg。如果用只能承受 202.65kPa 的瓶子装 CO_2 饮料, 为保证这种瓶装饮料可以在 40℃ 能够安全存放, 在 20℃ 充装饮料时 CO_2 的最大压力应控制为多少?

五、(10 分) 工业上生产甲醛的主要原料是甲醇, 不采用简单的甲醇脱氢方法:



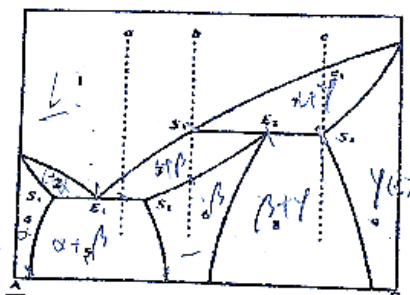
而采用添加氧气 (空气) 的方法, 使系统中同时存在脱氢反应和如下的氧化反应:



试分析为什么采用添加氧气 (空气) 的方法?

已知有关热力学数据: $\Delta_f H_{m,1}^\circ (298.15\text{K}) = 92.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{m,1}^\circ (298.15\text{K}) = 59.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_{m,2}^\circ (298.15\text{K}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{m,2}^\circ (298.15\text{K}) = -228.572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

六、(10 分) 某 A、B 二组分凝聚系统相图如图所示。请绘出图中状态点为 a、b 和 c 三个样品的冷却曲线, 并注明各阶段的相变化。



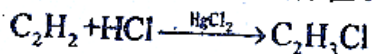
浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

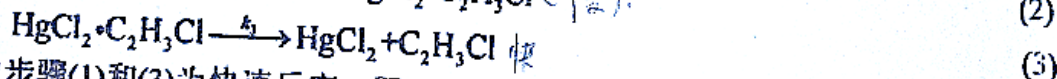
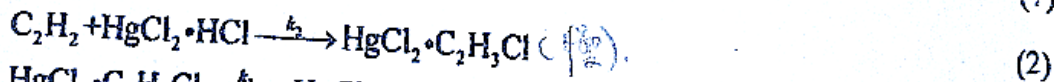
QQ: 283751926

七、(10 分) 酸催化反应 $\text{A} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{B}$ 的速率方程为: $-\frac{dc_A}{dt} = k c_{\text{H}^+} c_A$, 300K 时, 在 pH=1 的溶液中的半衰期为 30min, 310K 时, 在 pH=2 的溶液中的半衰期为 15min, 求反应的活化能。

八、(20 分) 乙炔与氯化氢气体在 $\text{HgCl}_2(\text{s})$ 催化下可得到氯乙烯:



已知反应机理为:



其中步骤(1)和(3)为快速反应, 即 HCl 在催化剂上的吸附和解吸保持平衡, 产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 在催化剂上的解吸也很迅速, 反应(2)是整个反应过程的速率控制步骤。若 HCl 在 $\text{HgCl}_2(\text{s})$ 上的吸附服从朗缪尔吸附等温式, 请完成:

1. 导出反应速率方程; 2. 在什么条件下该反应表现为一级反应?