

# 浙 江 大 学

## 二〇〇六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40分)

1. 维里方程是一类很有用的真实气体状态方程, 其中的维里系数只是温度的函数。
2. 当状态温度高于该物质临界温度时的流体即称为超临界流体。
3. 一般情况下, 知道了物质的  $pVT$  变化关系(如状态方程 EOS) 和热性质(热容), 原则上便可以计算所有热力学函数的变化。
4. 液体向真空蒸发、过冷液体凝固、过饱和蒸气凝结等过程都是常见的可逆相变过程。
5. 要求某物质燃烧时的最高火焰温度, 可近似假设该过程为恒容绝热反应过程, 即  $Q_v = \Delta U = 0$ , 然后列方程求解。
6. 等焓是节流膨胀的最基本特征。节流膨胀前后熵变  $\Delta S = \int_p^p -\frac{\bar{V}}{T} dp$ 。
7. 理想混合物在全部浓度范围内符合拉乌尔定律, 理想稀溶液在一定浓度范围内, 溶剂符合拉乌尔定律, 溶质符合亨利定律。
8. 偏摩尔量是强度量, 是状态函数。 $\checkmark$
9. 恒温恒压下两相达到平衡时, 每一相中各组分的化学势均相等。
10. 恒温恒压下形成理想液态混合物的混合过程, 具有以下基本特征:  $\Delta_{mix} V = 0$ ,  $\Delta_{mix} H = 0$ ,  $\Delta_{mix} S = 0$ ,  $\Delta_{mix} G = 0$ 。
11. 固-液-气三相平衡时, 液、固两相的饱和蒸气压必然相等。
12. 在高分子溶液中加入多量的电解质, 使高分子溶液发生聚沉的现象被称为盐析。发生这种现象的最主要的原因是大量电解质的离子发生强烈水化作用而使高分子去水。 $\checkmark$
13. 对于任一化学反应, 平衡常数和速率常数总随温度的升高而增大。
14. 恒沸混合物与化合物一样具有确定的组成。
15. 电导滴定依据溶液电导变化确定滴定终点, 可用于强碱滴定强酸、强碱滴定弱酸以及沉淀反应等, 在溶液浑浊或有颜色不能用指示剂时更有明显优势。
16. 实际电解时, 在阴极上首先发生还原作用而放电的是极化后实际上的不可逆还原电势最大者。
17.  $N, U, V$  确定的系统, 总微态数  $\Omega$  确定, 即  $\Omega = \Omega(N, U, V)$ ,  $\Omega$  是系统的一个状态函数。
18. 玻尔兹曼(Boltzmann)统计认为玻尔兹曼分布不是最概然分布, 却是平衡分布。
19. 一定温度下, 毛细管越细, 液体的密度越小, 液体对管壁润湿得越差, 液体在毛细管中上升得越高。
20. 被广泛用于加氢、脱氢、氧化、异构化、水合等反应中的均相络合催化, 具有很多突出的优点, 如反应条件温和、高的催化活性、高的选择性、催化剂与反应物易于分离。 $\checkmark$

浙大物理化学乙 827

(第1页, 共4页)

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

## 二、填空题(每小题 3 分, 共 60 分)

1. 水的三相点 ( $0.01^{\circ}\text{C}$ ,  $610.5\text{Pa}$ ) 和冰点 ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ ) 有差别, 形成这一差别的原因主要有两个, 分别是: \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

2. 若要通过节流膨胀达到致冷的目的, 则节流操作应控制的必要条件是

$$\mu_{\text{H}} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\text{H}} \quad \text{。 (填 } >0, =0 \text{ 或 } <0 \text{)}$$

3. 在  $263.15\text{K}$  和  $101.325\text{kPa}$  下,  $1\text{mol}$  的过冷水结成冰, 则系统、环境的熵变及总熵变为  $\Delta S_{\text{系}}$  \_\_\_\_\_,  $\Delta S_{\text{环}}$  \_\_\_\_\_,  $\Delta S_{\text{总}}$  \_\_\_\_\_。(填  $>0$ ,  $=0$  或  $<0$ )

4. 在  $298.15\text{K}$  和  $101.325\text{kPa}$  下把  $\text{Zn}$  和  $\text{CuSO}_4$  溶液的置换反应设计在可逆电池中进行, 做电功  $200\text{kJ}$ , 并放热  $6\text{kJ}$ , 则过程中  $\Delta U =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta A =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta G =$  \_\_\_\_\_。

5.  $T(\text{K})$  时纯液体 A 的饱和蒸气压为  $p_A^*$ , 化学势为  $\mu_A^*$ , 并知它在  $101.325\text{kPa}$  下的凝固点为  $T_f^*$ , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而成为稀溶液时, 上述三个物理量分别为  $p_A$ ,  $\mu_A$ ,  $T_f$ , 则  $p_A^* \underline{\quad} p_A$ ,  $\mu_A^* \underline{\quad} \mu_A$ ,  $T_f^* \underline{\quad} T_f$  (填  $>$ ,  $=$  或  $<$ )

6.  $325^{\circ}\text{C}$  时, 汞的摩尔分数为  $0.497$  的铊汞齐, 其汞蒸气压为纯汞的  $43.3\%$ 。以纯液态为参考状态, 求汞在铊汞齐中的活度  $a_{\text{Hg}} =$  \_\_\_\_\_, 和活度因子  $\gamma_{\text{Hg}} =$  \_\_\_\_\_。

7.  $718.15\text{K}$  时,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的分解压力为  $209.743 \times 10^2 \text{ kPa}$ , 则此时分解反应  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta G_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

8. 反应  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在  $298.15\text{K}$  时标准平衡常数为  $4.0$ 。今以  $\text{CH}_3\text{COOH}$  及  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  各  $1\text{mol}$  混合进行反应, 则达平衡时酯的最大产率为 \_\_\_\_\_。

9. 硫的相图(示意图)为:



硫在常温常压下有二种晶型: 单斜硫和正交硫。图中共有 \_\_\_\_\_ 个三相点、\_\_\_\_\_ 条两相平衡线和 \_\_\_\_\_ 个单相区。

10. 某高原地区的大气压力约为  $61.3283\text{kPa}$ , 如将下列四种固态物质在上述地区进行加热,

物质	三相点的温度和压力	
	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$
①汞	234.27	$1.69 \times 10^4$
②苯	278.62	4812.9
③氯化汞	550.15	57328.6
④氩	92.95	68741.0

这些物质中 \_\_\_\_\_ 将直接升华。

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926



11. 在抽空密闭容器中加热  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , 一部分分解成  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$ , 当系统建立平衡时, 其组分数  $C = \underline{\quad}$ , 自由度  $F = \underline{\quad}$ 。

12. 在 298.15K 时  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液的平均活度因子  $(\gamma_{\pm})_1$ , 与  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaSO}_4$  溶液的平均活度因子  $(\gamma_{\pm})_2$  之间关系是  $\underline{\quad}$ 。

13. 在 298.15K 时有电池  $\text{Pb}(\text{Hg})(a_1) | \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) | \text{Pb}(\text{Hg})(a_2)$ , 若要使该电池电动势  $E$  为正值, 则  $a_1 \underline{\quad} a_2$ 。(填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )

14. 对单原子分子理想气体在室温下的一般物理化学过程, 若欲通过配分函数来求过程热力学函数的变化, 则必须获得  $\underline{\quad}$  配分函数值才行。

15. 在热力学函数  $S$  和  $C_V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$  中, 因能量零点的不同选择, 对  $\underline{S, C_V}$  的值不发生影响, 而使  $\underline{U, H, A, G}$  的值改变。

16. 在相同温度下, 同一液体被分散成具有不同曲率半径的分散系统时, 它们将具有不同的饱和蒸气压。以  $p_{\text{平}}$ ,  $p_{\text{凹}}$ ,  $p_{\text{凸}}$  分别表示平面液体, 凹面液体和凸面液体上的饱和蒸气压, 则三者关系是  $\underline{\quad}$ 。

17. 描述固体对气体吸附的 BET 公式, 是在 Langmuir 理论的基础上发展而得的。它与 Langmuir 理论的最主要区别是  $\underline{\quad}$ 。其最主要的用途之一在于  $\underline{\quad}$ 。

18. 对于  $T(\text{K})$  时反应  $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ , 当  $t=0$  时  $\text{A}$  为  $c_{\text{A},0}$ , 没有  $\text{B}$ 。若反应到  $t$  时,  $c_{\text{A}} = \frac{3}{4} c_{\text{A},0}$ , 而反应进行到  $2t$  时,  $c_{\text{A}} = \frac{1}{2} c_{\text{A},0}$ , 则反应是  $\underline{0}$  级反应。

19. 放射性同位素的蜕变速率符合一级反应规律。放射性  $\text{Pb}^{201}$  的半衰期为 8h,  $1\text{g}$  放射性  $\text{Pb}^{201}$  在 24h 后还剩下  $\underline{\quad}$  g。

20. 例举三种测量温度的元件:  $\underline{\quad}$ ,  $\underline{\quad}$ ,  $\underline{\quad}$ , 它们分别基于  $\underline{\quad}$ ,  $\underline{\quad}$ ,  $\underline{\quad}$  随温度的定量变化来测温的。

三 (10 分)

某气体满足状态方程:  $pV_m = RT + bp$ , 常数  $b = 2.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算  $1 \text{ mol}$  该气体在 298.15K,  $10 p^\circ$  下反抗恒外压  $p^\circ$  等温膨胀所做的功, 以及过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta A$ 。

浙大物理化学乙 827

四、(10 分)

历年真题, 答案, 笔记

某同学在氨基甲酸铵分解压测定的实验中测得如下数据:

QQ: 283751926

温度/°C	25	30	40	50
平衡总压/kPa	11.87	17.07	34.53	63.46

假设反应焓可视为常数, 请分别计算该分解反应的焓变,  $25^\circ\text{C}$  的 Gibbs 自由能变化及反应熵变。

### 五、(10分)

已知甲苯和苯在 90℃ 的饱和蒸气压分别是 54.22 kPa 和 136.12 kPa。假设两者形成理想液态混合物。甲苯和苯的摩尔质量分别是 92 和 78 g · mol<sup>-1</sup>。

取 200g 甲苯和 200g 苯置于带活塞的导热容器中, 始态为一定压力下 90℃ 的液态混合物。在恒温 90℃ 下逐渐降低压力, 问:

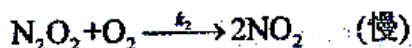
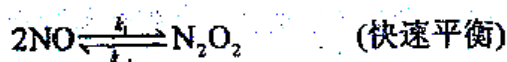
1. 压力降到多少时, 开始产生气相, 此气相组成如何?
2. 压力为 92.00 kPa 时, 系统内气—液两相平衡, 两相的组成如何? 两相的物质的量各为多少?

### 六、(10分)

291 K 时测得 CaF<sub>2</sub> 的饱和水溶液的电导率为 38.6 × 10<sup>-4</sup> S · m<sup>-1</sup>, 水的电导率为 1.5 × 10<sup>-4</sup> S · m<sup>-1</sup>。假定 CaF<sub>2</sub> 完全解离, 求 CaF<sub>2</sub> 的溶度积。已知  $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 0.01089 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{NaF}) = 0.00902 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(1/2\text{CaCl}_2) = 0.01167 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 七、(10分)

气相反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  的机理为:



上述三个基元反应的活化能分别为 80、200、80 kJ · mol<sup>-1</sup>, 试完成:

1. 导出反应速率方程 (用  $-\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt}$  表示);
2. 确定反应的级数;
3. 说明当反应系统的温度升高时反应速率将如何变化。

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926