

# 浙 江 大 学

## 二〇〇七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、 选择题 (每小题 2 分，共 20 分)

1. 在隔离体系中无论发生何种变化 (包括化学变化)，其  $\Delta U = 0$ ，其  $\Delta H$  D。  
 A. 大于零 B. 小于零 C. 等于零 D. 无法判断
2. 如果要确定一个“组成和总量都已知的均相多组分体系”的状态，我们至少还必须知道该体系的其它 独立状态变量。  $f = 3 - 1$   
 A. 一个 B. 两个 C. 三个 D. 三个以上

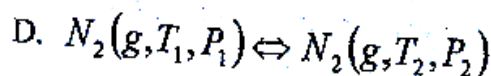
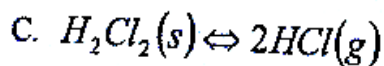
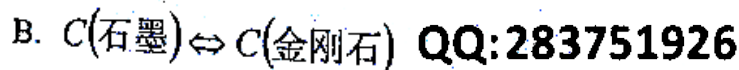
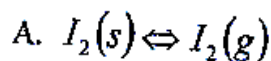
3. 下列四式中，D 为偏摩尔量，C 为化学势。

A.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i(i \neq j)}}$  , B.  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{S, T, n_{i(i \neq j)}}$  , C.  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T, V, n_{i(i \neq j)}}$  , D.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i(i \neq j)}}$

4. 有四杯含有不同溶质的水溶液，其溶质的浓度均为  $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，分别测定其沸点，则沸点升得最高的为  。

A.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  B.  $\text{MgSO}_4$  C.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  D.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

5. 下列过程中能适用方程  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  的是  。



6. 在刚性密闭容器中的理想气体，存在下列平衡： $\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons \text{C}(g)$ ，若在恒温下加入一定量的惰性气体，则平衡将  。

A. 向右移动 B. 向左移动 C. 不移动 D. 无法确定

7. 1 mol 双原子分子理想气体，当其温度从  $T_1$  升高至  $T_2 = 2T_1$  时，若其转动惯量不变，则其转动熵是  。

A.  $5.763 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

B.  $R \ln T_1$

C.  $R \ln T_2$

D.  $11.526 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

8. 质量为  $m$  的粒子在边长为  $a$  的立方势箱中的能级数和状态数分别是  。

A. 5, 11

B. 6, 17

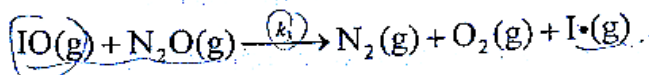
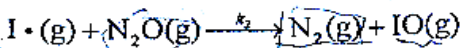
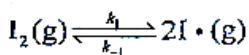
C. 5, 14

D. 6, 14

浙大物理化学乙 827

历年真题,答案,笔记

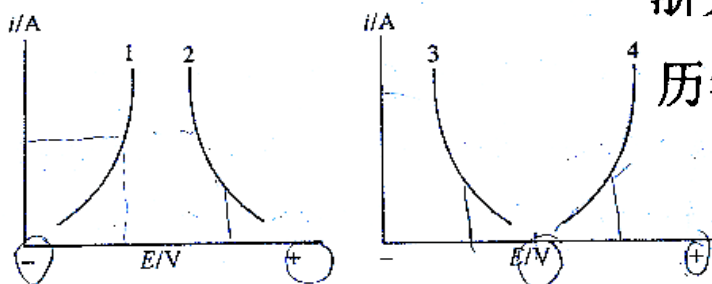
8. 对气相反应  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{I}_2(\text{g})} 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 有人提出其机理为:



当以稳态近似处理时, 可得速率方程  $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}]^2$ , 其中速率常数  $k$  表示为各基元反应速率常数的形式为\_\_\_\_\_。

9.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{BaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{BaO}(\text{s})$  及  $\text{CO}_2(\text{g})$  构成的一个平衡系统, 其组分数  $C=5$ , 自由度  $F=0$ 。  
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   $F = C - P + 2 = 3 - 1 + 2 = 0$   
 $\text{BaCO}_3(\text{s}) = \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   $C = 5 - P' + 2 = 5 - 2 + 2 = 0$

10. 当电流通过原电池或电解池时, 电极将因偏离平衡而发生极化。下图描述了这一极化现象。图中曲线\_\_\_\_\_表示了原电池的阳极极化, 曲线\_\_\_\_\_表示了电解池的阳极极化。



浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

11.  $\text{Cl}_2(\text{g})$  分子的振动频率为  $1.663 \times 10^{13}$ , 300K 时相邻两振动能级上分子数之比  $n_{v+1}/n_v =$ \_\_\_\_\_。

12. 固体表面不能为液体润湿时, 其相应的接触角  $> 90^\circ$  (填  $<$ ,  $>$  或  $=$ )。若水在固体表面的接触角  $> 90^\circ$ , 则常称该固体表面为超疏水表面 (如荷叶等)。

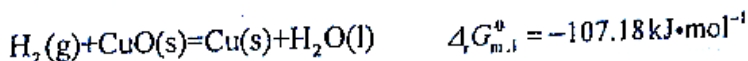
二(10分)、“活化能”是化学动力学的核心概念之一。请问是否存在负活化能? 请阐述您的观点和理由。

三(14分)、两个体积相等的玻璃球以旋塞隔开, 分别储有  $1\text{mol O}_2$  和  $1\text{mol N}_2$ , 温度均为  $298.15\text{K}$ , 压力均为  $100\text{kPa}$ 。在绝热条件下, 打开旋塞, 使两种气体混合。取两种气体为系统, 试求混合过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ 。(设  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  均为理想气体)

四(16分)、 $C_6H_5Cl(A)$ 和 $C_6H_5Br(B)$ 组成理想液态混合物,在 $136.7^\circ\text{C}$ 时A的饱和蒸气压为 $115.1\text{kPa}$ ,B的蒸气压为 $60.4\text{kPa}$ 。设蒸气可视为理想气体。

- (1) 有一溶液组成为 $x_A=0.618$ ,试计算 $136.7^\circ\text{C}$ 时气相组成 $y_A$ 和 $y_B$ ;
- (2)  $136.7^\circ\text{C}$ 时,如果气相中两种物质的蒸气压相等,求溶液的组成;
- (3) 有一溶液的正常沸点为 $136.7^\circ\text{C}$ ,试计算此时液相及气相的组成。

五(16分)、已知 $298.15\text{K}$ 时下列反应:



并已知各物质的 $S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 分别为 $\text{H}_2(\text{g})$ : 130.68,  $\text{O}_2(\text{g})$ : 205.14,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ :

69.91,  $\text{Cu}(\text{s})$ : 33.15,  $\text{CuO}(\text{s})$ : 42.63。对分解反应:  $\text{CuO}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

浙大物理化学乙 827

- (1) 求在 $298.15\text{K}$ 时氧气的平衡分压;

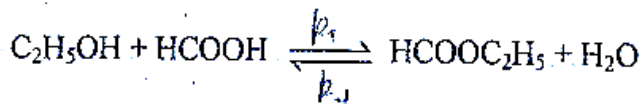
历年真题,答案,笔记

- (2) 设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关,求CuO能够在空气中稳定存在的最高温度。

QQ:283751926

六(16分)、 $25^\circ\text{C}$ 时,电池 $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{HCl}(\text{aq}, \alpha=1)|\text{Cl}_2(100\text{kPa}), \text{Pt}$ 的电池电动势为 $1.1362\text{V}$ ,电池电动势的温度系数为 $-5.95 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算电池反应 $\text{Ag}(\text{s}) + (1/2)\text{Cl}_2(100\text{kPa}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ 在 $25^\circ\text{C}$ 时的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 。

七(15分)、 $25^\circ\text{C}$ ,乙醇与甲酸在盐酸水溶液中发生酯化反应:



已知乙醇大大过量,且测得正反应速率常数为 $1.85 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ,逆反应速率常数为 $1.76 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 。如果甲酸初始浓度为 $0.07 \text{mol dm}^{-3}$ ,试计算:(1)甲酸乙酯的平衡浓度;(2)酯化程度达到平衡转化率80%时所需要的时间。

八(15分)、某固体在 $25^\circ\text{C}$ 与一压力为 $8.86 \text{kPa}$ 的气体接触,平衡时可以吸附 $4.67 \text{mg}$ 该气体,并实验测得从固体表面每脱附 $1.00 \text{mmol}$ 的该气体,焓变为 $12.2 \text{J}$ 。假设遵循Langmuir吸附规律,试求:在 $45^\circ\text{C}$ 时吸附同样质量的该气体,平衡压力为多少?