

浙 江 大 学

二〇〇八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 827

注意：答案必须写在答题纸上，写在试卷或草稿纸上均无效。

(可能用到的常数:玻耳兹曼常数 $k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$, 普朗克常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J s}$, 阿伏加德罗常数 $L=6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)

一、填空: (每小题 4 分, 共计 48 分)

1/ 任何气体都有一个特殊的温度 T_B , 称为波义尔温度。它的定义为: $\lim_{p \rightarrow 0} [\partial(pV_m)/\partial p]_{T_B} = 0$, 则范德华气体的 T_B 可用范德华常数表示为 $T_B = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

2. 已知 298.15K 及 101.325kPa 时 0.5mol 的 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 在纯氧中完全燃烧时放出热量为 705kJ, 则 1mol 的 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 在此情况下燃烧时热力学能的变化 $\Delta U = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

3. 1mol 理想气体, 经 绝热自由膨胀, 其体积增大为原体积的 10 倍, 系统的熵变 $\Delta S_{\text{sys}} = \underline{\hspace{2cm}}$, 环境的熵变 $\Delta S_{\text{sur}} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

4. (填入 <, = 或 >) 在 100°C 和 101.325kPa 时, 1mol 水经下列两个不同的过程达到同温同压的水蒸气: a. 可逆蒸发, b. 向真空蒸发, 则有: $Q_a \underline{\hspace{1cm}} Q_b$, $W_a \underline{\hspace{1cm}} W_b$, $\Delta U_a \underline{\hspace{1cm}} \Delta U_b$ 。一定温度下, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 受热分解生成 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta S \underline{\hspace{1cm}} 0$ 。

5. 在 310.70K 时, 水 (1) 和乙酸乙酯 (2) 的饱和蒸气压分别为 6399.5Pa 和 22131.5Pa, 水和乙酸乙酯形成部分互溶的呈平衡的两个液相。一相中含 酯 的质量百分数为 6.75%, 另一相含水 3.79%。若对每相中的 溶剂 拉乌尔定律都能适用, 则气相中酯的分压力为 $p_{\text{酯}}$ 。

6. 氯仿(1)和丙酮(2)形成的非理想溶液, 在 $T\text{K}$ 时测得其总蒸气压为 29397.6Pa, 而蒸气中丙酮的摩尔分数 $y_1=0.818$, 而该温度时纯氯仿的蒸气压为 29570.9Pa, 则在溶液中氯仿的活度 $a_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

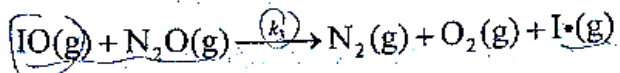
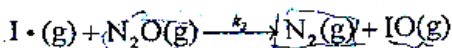
7/ 某一温度时反应 $\text{A} \xrightarrow[k_2]{k_1} \text{B}$, 已知其 $k_1 = 2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, 则使 A 消耗 掉 70% 所需时间 $t = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

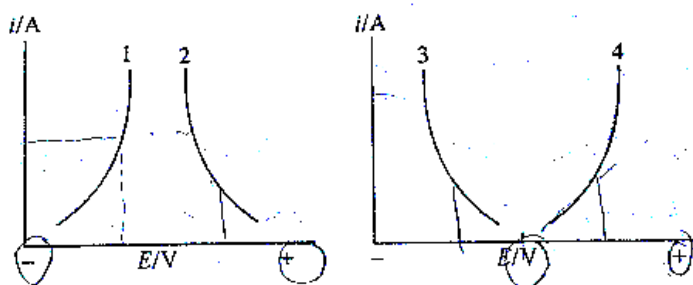
8. 对气相反应 $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{I}_2(\text{g})} 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 有人提出其机理为:



当以稳态近似处理时, 可得速率方程 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}]^{1/2}$, 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 $C=3$, 自由度 $F=0$ 。
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $F = C - P + 2 = 3 - 1 + 2 = 0$
 $\text{BaCO}_3(\text{s}) = \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $C = 3 - P + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$

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。



11. $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分子的振动频率为 1.663×10^{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 $> 90^\circ$ (填物理化学乙 827)。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)。

QQ:283751926

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。

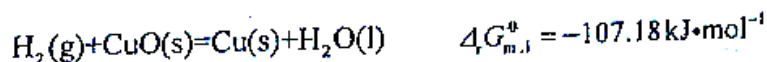
三(14分)、两个体积相等的玻璃球以旋塞隔开, 分别储有 1mol O_2 和 1mol N_2 , 温度均为 298.15K, 压力均为 100kPa。在绝热条件下, 打开旋塞, 使两种气体混合。取两种气体为系统, 试求混合过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG 。(设 O_2 和 N_2 均为理想气体)

四(16分)、 $C_6H_5Cl(A)$ 和 $C_6H_5Br(B)$ 组成理想液态混合物, 在 136.7°C 时 A 的饱和蒸气压为

115.1kPa, B 的蒸气压为 60.4kPa。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°C 时气相组成 y_A 和 y_B ;
- (2) 136.7°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°C , 试计算此时液相及气相的组成。

五(16分)、已知 298.15K 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 $H_2(g): 130.68$, $O_2(g): 205.14$, $H_2O(l):$

69.91, $Cu(s): 33.15$, $CuO(s): 42.63$ 。对分解反应: $CuO(s) = Cu(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$

(1) 求在 298.15K 时氧气的平衡分压;

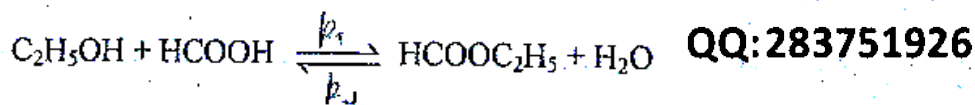
(2) 设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关, 求 CuO 能够在空气中稳定存在的最高温度。

六(16分)、 25°C 时, 电池 $Ag | AgCl(s) | HCl(aq, \alpha=1) | Cl_2(100\text{kPa}), Pt$ 的电池电动势为 1.1362V, 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 $Ag(s) + (1/2)Cl_2(100\text{kPa}) \rightarrow AgCl(s)$

在 25°C 时的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 。

浙大物理化学乙 827

七(15分)、 25°C , 乙醇与甲酸在盐酸水溶液中发生酯化反应 历年真题, 答案, 笔记



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 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°C 与一压力为 8.86 kPa 的气体接触, 平衡时可以吸附 4.67 mg 该气体, 并实验测得从固体表面每脱附 1.00 mmol 的该气体, 焓变为 12.2 J 。假设遵循 Langmuir 吸附规律, 试求: 在 45°C 时吸附同样质量的该气体, 平衡压力为多少?