

浙 江 大 学

二〇〇九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。

一、选择题 (50 分, 每小题 2 分)

1. 将某气体分装在同一汽缸的两个气室内, 两气室之间用隔板隔开, 左室的气体为 0.02 dm^3 、 273 K 、 p^\ominus , 右室中气体为 0.03 dm^3 、 363 K 、 $3p^\ominus$, 现将隔板抽掉, 以整个汽缸为系统, 这一过程做功为:
(a) 37.2 J (b) 372 J (c) 0 (d) 237 J
2. 某一化学反应在 300 K 、 p^\ominus 下在试管中进行时放热 $6 \times 10^4 \text{ J}$, 而在相同温度、压力条件下通过可逆电池进行反应, 吸热 $6 \times 10^3 \text{ J}$, 该化学反应的熵变为:
(a) $-200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (b) $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (c) $-20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (d) $20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
3. 上题中, 当该化学反应在试管中进行时, 其环境的熵变为:
(a) $-200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (b) $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (c) $-180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (d) $180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
4. 下列过程中能适用方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 的是:
(a) $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$ (b) $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$
(c) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HgCl}(\text{g})$ (d) $\text{N}_2(\text{g}, T_1, p_1) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}, T_2, p_2)$
5. 已知 373 K 时液体 A 的饱和蒸气压为 p^\ominus , 液体 B 的饱和蒸气压为 $0.5p^\ominus$, 如果 A 和 B 构成理想溶液, 则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 气相中 A 的摩尔分数为:
(a) 1 (b) $1/2$ (c) $2/3$ (d) $1/3$
6. $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的离子强度为:
(a) $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (b) $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (c) $7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (d) $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
7. 某电池在 298 K 、 p^\ominus 压力下可逆放电的热效应为 -100 J , 该电池反应的反应热应为:
(a) 100 J (b) -100 J (c) $> 100 \text{ J}$ (d) $< -100 \text{ J}$
8. 已知 $\phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$, 将 Fe 粉和 Cd 粉投入含 Fe^{2+} ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和含 Cd^{2+} ($0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的溶液中, Fe 粉和 Cd 粉将:
(a) 都溶解 (b) Fe 粉不溶, Cd 粉溶解 (c) 都不溶解 (d) Fe 粉溶解, Cd 粉不溶

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

9. 有一稀溶液反应 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{OH}^- = \text{P}$ 。根据原盐效应，当溶液总的离子强度增大时，反应速率常数 k 将：
- (a) 增大 (b) 减小 (c) 不变 (d) 无确定关系
10. 将 0.012 dm^3 , $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 dm^3 , $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制成的溶胶，在外电场作用下胶粒将
- (a) 向正极移动 (b) 向负极移动 (c) 不作定向移动 (d) 静止不动
11. 在相同的温度与压力下，将一定体积的水分散成许多小水滴，经这一过程后以下性质保持不变的是：
- (a) 总表面能 (b) 比表面 (c) 表面张力 (d) 液面下的附加压力
12. 真实气体在什么条件下其行为更加接近于理想气体？
- (a) 高温高压 (b) 低温高压 (c) 低温低压 (d) 高温低压
13. 298 K 时，苯蒸气在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式，在苯蒸气压力为 40 Pa 时，覆盖率为 0.05，问当覆盖率为 0.5 时，苯蒸气的平衡压力为：
- (a) 400 Pa (b) 760 Pa (c) 1000 Pa (d) 200 Pa
14. 在温度为 T 的标准状态下，反应 (1) $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 、反应 (2) $2\text{A} \rightarrow \text{C}$ 、反应 (3) $\text{C} \rightarrow 4\text{B}$ 的标准摩尔反应焓分别为 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus(3)$ 。它们之间的关系为 $\Delta_r H_m^\ominus(3) =$
- (a) $2\Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2)$ (b) $\Delta_r H_m^\ominus(2) - 2\Delta_r H_m^\ominus(1)$ (c) $\Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2)$ (d) $2\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$
15. 反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{D}(\text{g})$ ，在温度 T 时 $K^\ominus = 1$ 。若温度恒定为 T ，在一真空容器中通入 A、B、D 三种理想气体，使它们的分压分别为 100 kPa。在此条件下，反应：
- (a) 从右向左进行 (b) 从左向右进行 (c) 处于平衡状态 (d) 无法判断
16. 在一定条件下，强电解质 AB 的水溶液中只存在 A^+ 和 B^- 两种离子（忽略水的电离）。如果 A^+ 运动的速率是 B^- 的 1.5 倍，则 B^- 的迁移数为：
- (a) 0.40 (b) 0.50 (c) 0.60 (d) 0.70
17. 大分子（天然的或人工合成的）化合物水溶液与憎水溶胶在性质上最根本的区别是：
- (a) 前者是均相系统，后者是多相系统
- (b) 前者是热力学稳定系统，后者是热力学不稳定系统
- (c) 前者的粘度大，后者的粘度小
- (d) 前者对电解质的稳定性较大，而后者加入少量的电解质就能引起聚沉
18. 在一定温度下，分散在气体中小液滴的半径越小，此液滴的饱和蒸气压：
- (a) 越大 (b) 越接近于其正常液体 (c) 越小 (d) 越是变化无常

浙大物理化学乙 827

历年真题,答案,笔记

QQ:283751926

19. 在 298 K 下, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液其正、负离子的平均活度系数为 0.518, 则其正、负离子的平均活度为:
 (a) 0.0518 (b) 8.223×10^{-2} (c) 0.1036 (d) 8.223×10^{-3}
20. 在化学动力学中, 质量作用定律:
 (a) 适用于任一恒温反应 (b) 只适用于理想气体恒温反应
 (c) 只适用于基元反应 (d) 只适用于恒温恒容化学反应
21. 在电解池的阴极上, 首先发生还原反应而放电的是:
 (a) 标准电极电势最大的反应 (b) 极化电极电势最大的反应
 (c) 标准电极电势最小的反应 (d) 极化电极电势最小的反应
22. 在 298 K 时, 反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 的速率常数为 k , 反应物 A 的初始浓度为 c_0 , 反应进行完全所需要的时间为 c_0/k , 此反应应为:
 (a) 零级反应 (b) 1/2 级反应 (c) 一级反应 (d) 二级反应
23. 某放射性同位素的蜕变为一级反应, 实验测得其半衰期为 6 天, 经过 18 天后, 所剩余的同位素的物质的量 n 与原来同位素的物质的量 n_0 的关系为:
 (a) $n = n_0/3$ (b) $n = n_0/4$ (c) $n = n_0/8$ (d) $n = n_0/16$
24. 若分散相固体微小粒子的表面上吸附负离子, 则该胶体粒子的 ζ (zeta) 电势:
 (a) 大于零 (b) 小于零 (c) 等于零 (d) 无法确定
25. 在 268 K、 p^\ominus 下, 过冷的水凝结成冰, 此过程的:
 (a) $\Delta S(\text{系}) > 0$ (b) $\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) = 0$ (c) $\Delta S(\text{环}) < 0$ (d) $\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) > 0$

二、苯在正常沸点 353 K 下的蒸发焓为 $30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 现将 353 K、 p^\ominus 下 1 mol 的液体苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气 (可视为理想气体), 求算:

- (1) 苯在此过程中吸收的热量。(2 分)
 (2) 苯的摩尔气化焓及摩尔气化自由能。(2 分)
 (3) 此过程中环境的熵变。(2 分)
 (4) 298 K 时苯的饱和蒸气压。(2 分)
 (5) 此过程是否自发? (2 分)

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

三、1 mol 单原子理想气体始态为 298.15 K、 2.445 dm^3 , 反抗 506.63 kPa 的恒定外压, 绝热膨胀到压力为 506.63 kPa 的终态。求过程的 ΔS 。(10 分)

四、双原子分子可以看作一维谐振子, 气体 HCl 分子和 I_2 分子的振动能级间隔分别为 5.94×10^{-20} J 和 0.426×10^{-20} J。分别计算 298.15 K 时上述两种分子在两相邻振动能级上分布数之比。(提示: 一维谐振子各能级的简并度为 1) (10 分)

五、实验研究表明: 反应 $NO_2(g) = NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ 在 673 K 下是一个二级反应, 即 $\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO_2]^2$, 且可以进行完全, 产物对反应速率无影响。经实验得出其反应速率常

数 k 与温度 T 之间的关系为 $\ln k = \frac{-12886.7}{T/K} + 20.27$, 其中 k 的单位是 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 求出该反应的实验活化能 E_a 和指数前因子 A 。(8 分)

(2) 若在 673 K 下, 将 $NO_2(g)$ 通入反应器, 使其压力为 26.66 kPa, 然后发生上述反应, 计算反应器中压力达到 32.0 kPa 时所需的时间。(12 分)

六、已知液体 A 与液体 B 形成理想混合物, 液体 A 的正常沸点为 338.15 K, 其摩尔气化热为 $35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 1 mol A 和 9 mol B 形成的溶液沸点为 320.15 K。

(1) 若将物质 A 的摩尔分数为 0.300 的溶液置于带活塞的气缸内, 开始时活塞紧压住液面, 在 320.15 K 下逐渐降低活塞上的压力, 当液体内出现第一个气泡时, 气相组成和总压力各为多少? (10 分)

(2) 若继续减小活塞上的压力, 使溶液在恒温下继续气化, 求最后一滴液体的组成及平衡压力。(10 分)

七、273 K 时, 用木炭吸附 CO 气体, 当 CO 平衡分压分别为 24.0 kPa, 41.2 kPa 时, 对应的平衡吸附量为 $5.567 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $8.668 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 设吸附服从 Langmuir 公式, 计算当固体表面覆盖率达到 90% 时, CO 的平衡分压是多少? (10 分)

八、298 K 时, 电池 $\text{Cu(s)} | \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{s}) + \text{Ag(s)}$ 的电动势为 0.372 V, 温度升至 308 K 时, 电动势为 0.374 V, 查得 298 K 时银电极和铜电极的标准电极电势分别为 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$,

(1) 写出电极反应和电池反应 (3 分)

(2) 298 K, 当电池可逆地输出 2 mol 电子的电量时, 求电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ (7 分)

(3) 求 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ 的溶度积 (设活度系数均为 1) (10 分)

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926