

浙 江 大 学

二〇一〇年攻读硕士学位研究生入学考试试题

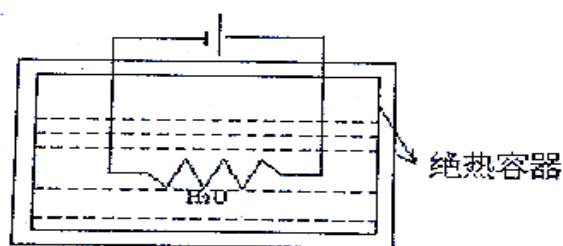
考试科目 物理化学 (乙) 编号 827

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 (30 分，每小题 3 分)

1. 如图，在绝热盛水容器中，浸有电阻丝，通以电流一段时间，如以电阻丝为体系，则上述过程的 Q 、 W 和体系的 ΔU 值的符号为：

- (A) $W = 0, Q < 0, \Delta U < 0$
 (B) $W > 0, Q < 0, \Delta U > 0$
 (C) $W = 0, Q > 0, \Delta U > 0$
 (D) $W > 0, Q = 0, \Delta U > 0$



2. 对物质的量为 n 的理想气体， $(\partial T / \partial p)_s$ 应等于：

- (A) V/R (B) V/nR (C) V/C_v (D) V/C_p

3. 有 6 个独立的定位粒子，分布在三个粒子能级 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ 上，能级非简并， Δ 各能级上的分布数依次为 $N_0=3, N_1=2, N_2=1$ ，则此种分布的微态数在下列表示式中哪一种是错误的：

- (A) $-P_0^3 P_1^2 P_2^1$ (B) $C_6^3 C_3^2 C_1^1$ (C) $6!/3!2!1!$
 (D) $\{6!/3!(6-3)!\} \{3!/2!(3-2)!\} \{1!/1!(1-1)!\}$

4. 若 $[\partial \ln(p/p^\theta) / \partial y_A]_T < 0$ ，即气相中 A 组分增加 $d(y_A)$ 总压 (p) 降低，则下列诸结论中正确的是：

- (A) 气相中 A 组分浓度小于液相中 A 组分浓度
 (B) 气相中 A 组分浓度大于液相中 A 组分浓度
 (C) 气相中 A 组分浓度等于液相中 A 组分浓度
 (D) 上述结论都不对

5. 饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为:

- (A) $\mu = \mu^*$ (B) $\mu > \mu^*$ (C) $\mu < \mu^*$ (D) 不能确定

6. 25°C 时, $\lambda_m(\text{LiI})$ 、 $\lambda_m(\text{H}^+)$ 、 $\lambda_m(\text{LiCl})$ 的值分别为 1.17×10^{-2} , 3.50×10^{-2} 和 $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。LiCl 中的 t_+ 为 0.34, 当假设其中的电解质完全电离时, HI 中的 t_+ 为:

- (A) 0.18 (B) 0.82 (C) 0.34 (D) 0.66

7. 下列电池中, 哪个电池的电动势与 Cl^- 离子的活度无关?

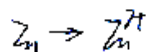
- (A) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}$
 (B) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) || \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$
 (C) $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}$
 (D) $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

8. 在还原性酸性溶液中, Zn 的腐蚀速度较 Fe 为小, 其原因是 **QQ:283751926**

- (A) $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})(\text{平}) < E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})(\text{平})$
 (B) $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$
 (C) $E(\text{H}^+/\text{H}_2)(\text{平}, \text{Zn}) < E(\text{H}^+/\text{H}_2)(\text{平}, \text{Fe})$
 (D) $E(\text{H}^+/\text{H}_2)(\text{Zn}) < E(\text{H}^+/\text{H}_2)(\text{Fe})$



9. 某具有简单级数的反应, $k = 0.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 起始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当反应速率降至起始速率 1/4 时, 所需时间为:

- (A) 0.1 s (B) 333 s (C) 30 s (D) 100 s

10. 将一毛细管端插入水中, 毛细管中水面上升 5 cm, 若将毛细管向下移动, 留了 3 cm 在水面, 试问水在毛细管上端的行为是:

- (A) 水从毛细管上端溢出
 (B) 毛细管上端水面呈凸形弯月面
 (C) 毛细管上端水面呈凹形弯月面
 (D) 毛细管上端水面呈水平面

二、在 298.15 K 时, 使 5.27 g 的甲醇在弹式量热计中燃烧, 放出 119.50 kJ 的热量。已知: 相对原子量: C 12.01, H 1.008, O 16

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- (1) 计算燃烧甲醇的 $\Delta_c H_m^\ominus$;
- (2) 用 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成热的数据计算 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$;
- (3) 如果甲醇的汽化焓为 $35.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。(5 分)

三、某物质的焦耳-汤姆孙系数 μ 和 C_p 均仅为温度的函数而与压力无关, 证明 μC_p 之积必为常数, 且有焓 $H = \Phi(T) - \mu C_p$, 式中 $\Phi(T)$ 为温度的函数。(10 分)

四、对 N 个单原子氟理想气体, 在 1000 K 下实验测得它在电子基态、第一激发态和第二激发态的简并度和能谱 ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) 分别为: $g_0 = 4, g_1 = 2, g_2 = 6$, $\tilde{\nu}_0 = 0, \tilde{\nu}_1 = 4.04 \times 10^4 \text{ m}^{-1}, \tilde{\nu}_2 = 1.024 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 略去其它更高的能级, 计算电子在这三个能级上的分布数。(10 分)

五、在 598 K 时, 含铊的汞齐中汞的活度系数 γ_1 在 x_2 为 1~0.2 范围内服从式 $\ln \gamma_1 = -0.096(1 + 0.263 x_1/x_2)^{-2}$

试用 (1) 亨利定律为基准: 当 $x_1 \rightarrow 0, \gamma_1 \rightarrow 1$
(2) 拉乌尔定律为基准: $x_2 \rightarrow 1$ 时, $\gamma_2 \rightarrow 1$

求 $x_2 = 0.5$ 时铊的活度系数。(10 分)

浙大物理化学乙 827

历年真题, 答案, 笔记

QQ: 283751926

六、试求下列体系的自由度, 并指出此变量是什么?

- (1) 在标准压力下, 水与水蒸气达平衡;
- (2) 在标准压力下, 在无固体 I_2 存在时, I_2 在水和 CCl_4 中的分配已达平衡;
- (3) 在标准压力下, H_2SO_4 水溶液与 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 已达平衡。(10 分)

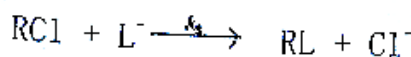
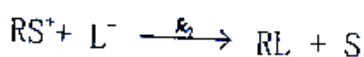
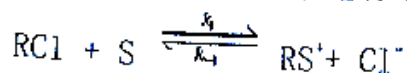
七、298 K 时, 某一电导池中充以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液 (其 $k = 0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), 其电阻为 525Ω , 若在电导池内充以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液时电阻为 2030Ω 。

- (1) 求该 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的解离度;
- (2) 若该电导池充以纯水, 电阻应为若干?

已知这时纯水的电导率为 $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 1.98 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

八、用胶体银作催化剂,使过氧化氢分解为水和氧气的反应为一级反应,今用 50 dm^3 过氧化氢水溶液 (如果其中的过氧化氢完全分解可产生标准状态下氧 12.81 dm^3), 问若再产生 12.00 dm^3 标准状态下的氧, 还需多长时间? (10 分)

九、 RCI 与 L^- 在 S 溶剂中进行取代反应, 可能的反应机理为:



浙大物理化学乙 827

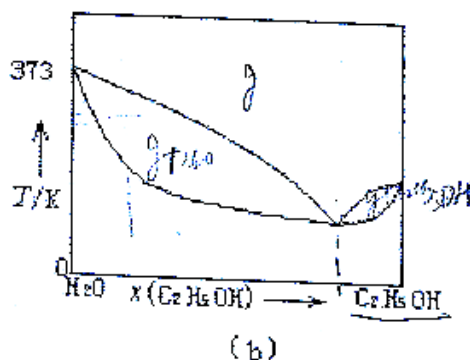
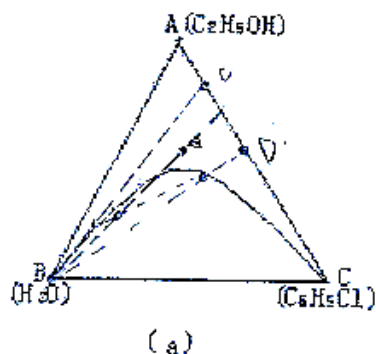
历年真题,答案,笔记

(1) 中间物 RS^+ 可按稳定态近似处理, 试根据以上反应机理推导出速率方程

(2) 说明在什么条件下, 此反应可按准一级反应处理? 如何求得此准一级反应的表观速率常数及半衰期?

十、293 K 时, 汞的表面张力 $\gamma = 4.85 \times 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 求在此温度及 101.325 kPa 的压力下, 将半径 $R_1 = 1 \text{ mm}$ 的汞滴分散成半径 $R_2 = 10^{-5} \text{ mm}$ 的微小汞滴至少需要消耗多少功? (10 分)

十一、将某一工程塑料生产的母液进行初蒸处理后, 得到一个质量分数分别为 10% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 30% H_2O 的三元溶液, 经研究得知, 它能形成三元恒沸物, 而不能使 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 有效分离, 但若采用如下两个相图 ($p = p^\theta$), 图 (a) $T = 308 \text{ K}$, 可使问题圆满解决。



问: 根据这两个相图, 采用什么方法可以在上述三元溶液中回收组成 95% 的乙醇产品和较纯的氯苯产品? (20 分)