

浙江理工大学

二〇一〇年硕士学位研究生招生考试试题

考试科目：物理化学

代码： 719

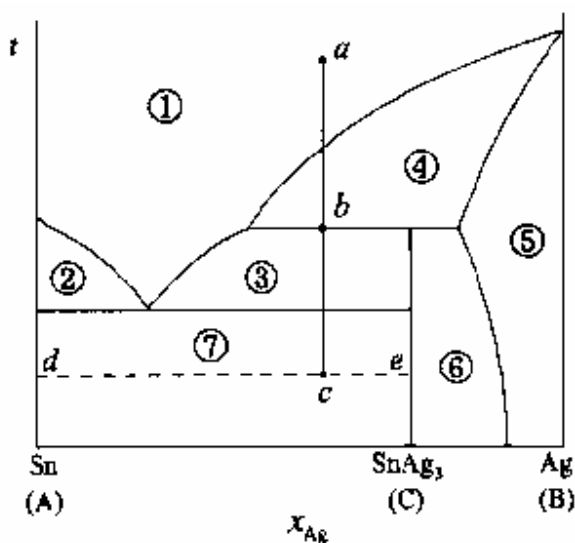
(*请考生在答题纸上答题，在此试题纸上答题无效)

一、取 273.2K, $3p^\theta$ 的 O_2 10dm³, 反抗恒外压 p^θ 进行绝热不可逆膨胀, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。已知 O_2 在 298.2K 时的规定熵为 205J.K⁻¹.mol⁻¹。(22 分)

二、试证: $(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -\frac{T}{C_V}(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ (8 分)

三、Sn 和 Ag 的二元液固平衡相图(大致形状)如图所示。

- (1) 指出图中各相区的相;
- (2) 熔融液从 a 点冷却到 b 点时, 有什么新相析出? 这时系统的自由度是多少?
- (3) 当进一步冷却到 c 点时, 系统两相物质的量之比如何表示? (10 分)



四、有电池 $Ag|Ag^+(a_1)||Br^-(a_2)|AgBr(s)|Ag$ ，已知：AgBr 的活度积在 25°C 时 5×10^{-13} ， $E^\theta(Ag^+|Ag) = 0.7994V$ ， $E^\theta(Br^-|Br_2(l)|Pt) = 1.065V$

(1) 写出此电池的电极反应与电池反应

(2) 计算 $Br^-|AgBr(s)|Ag$ 的标准电极电势

(3) 计算 AgBr(s) 的标准生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\theta(AgBr(s))$ (25 分)

五、把浓度为 $15.81\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 HAc 溶液注入电导池，已知电导池常数 $K_{\text{cell}} = 13.7\text{m}^{-1}$ ，此时测得的电阻 $R = 655\Omega$ 。试计算 $\Lambda_{m,HAc}^\infty$ 以及在给定条件下 HAc 的解离度 α 和解离常数 K_c 。(15 分)

($\Lambda_{m,H^+}^\infty = 349.82 \times 10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Lambda_{m,Ac^-}^\infty = 40.9 \times 10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

六、设有一平衡的独立子系统，服从玻尔兹曼分布，粒子的最低三个能级

为 $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = 1.106 \times 10^{-20} J$, $\varepsilon_2 = 2.212 \times 10^{-20} J$ 。都是非简并的, 当系统的温度为 300K 时试计算: (1) 每个能级的玻尔兹曼因子; (2) 粒子的配分函数; (3) 粒子在这三个能级上出现的概率。 (10 分)

七. 泡压法测定正丁醇溶液的表面压力, 20°C 时最大泡压为 0.4217 kPa, 20°C 时纯水的最大泡压为 0.5472 kPa, 已知 20°C 时水的表面张力为 72.75 mN.m⁻¹, 求毛细管半径 r 及该溶液的表面张力。(10 分)

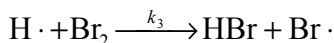
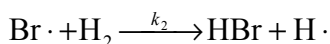
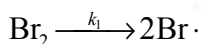
八、简单分析为什么小液滴总是呈球形, 肥皂泡要用力吹才能变大的原因。(10 分)

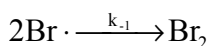
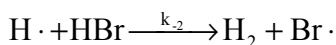
九、恒容气相反应 $A(g) \rightarrow D(g)$ 的速率常数与温度具有如下关系式:

$$\ln(k/s^{-1}) = 24.00 - \frac{9622}{T/K}$$

- (1) 确定此反应的级数;
 - (2) 计算此反应的活化能 E_a ;
 - (3) 欲使 $A(g)$ 在 10min 内转化率达到 90%, 则反应温度应控制在多少度?
- (15 分)

十、已知气相反应 $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ 的机理为:





由稳态处理法导出反应速率方程为

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_{-2}/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

基元反应的活化能分别为： $E_1 = 189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_2 = 73.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_3 = 5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_{-2} = 5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_{-1} = 0$ 。试计算：

- (1) 反应开始时复合反应的活化能；
- (2) HBr 大为过量时复合反应的活化能。(25 分)