

浙江理工大学

二〇一二年硕士学位研究生招生考试试题

考试科目：物理化学 B

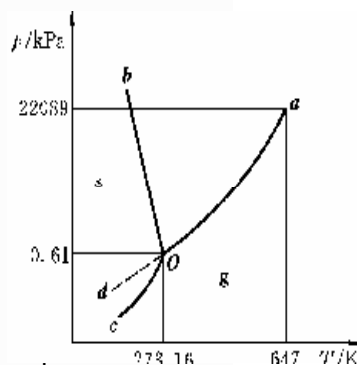
代码：979

(请考生在答题纸上答题，在此试题纸上答题无效)

- 1mol 理想气体由 27°C, 1MPa 的初态经等温反抗恒外压为 0.1MPa, 膨胀到平衡为止, 求该过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 、 $\Delta S(\text{体})$ 、 $\Delta S(\text{环})$ 、 ΔG , 并用判据判断此过程能否自发进行。(15 分)
- 夏天将室内电冰箱门打开, 接通电源, 紧闭门窗 (设墙壁、门窗均不传热), 问能否使室内温度降低? 请说明理由。(8 分)
- $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入抽空的容器中发生分解反应为: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 。
问: (1) 分解达平衡时该物系的组分数、相数、自由度;
(2) 今控制在 25°C 下, 实验测得系统达平衡时的压力为 66.661KPa, 求平衡常数 K^\ominus 。(蒸气只有 NH_3 和 H_2S 气体, 并假设为理想气体)
(3) 今在同一温度有 NH_3 和 H_2S 的混合气体, 已知 NH_3 的压力为 13.332KPa, 为保证物系中不形成 NH_4HS 固体, 问 H_2S 的压力应怎样控制?(15 分)

4. 附图为本水的相图, 请说明:

- (1) 三相点的温度比冰点温度略高的原因, 并列出相应的计算式 (不必计算);
 - (2) 过冷水出现的原因;
 - (3) 冰水平衡线斜率为负值的原因, 列出计算式 (不必计算)
- (15 分)



5. 298 K 时, 有下列电池: $\text{Pt}, \text{Cl}_2(P^\ominus) | \text{HCl}(0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

试求: (1) 电池的电动势; (2) 电动势温度系数;

(3) 有 1mol 电子电量可逆输出时的热效应; (4) $\text{AgCl}(\text{s})$ 的分解压。

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Ag}(\text{s})$ 、 $\text{AgCl}(\text{s})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的规定熵值

分别为 42.70、96.11 和 $243.87 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

6. 在 298 K 时下述电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(P^\ominus) | \text{HI}(a) | \text{AuI}(\text{s}) | \text{Au}(\text{s})$

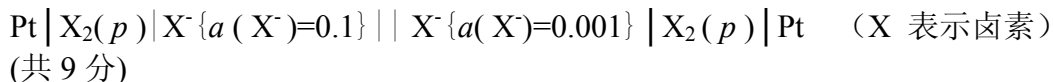
当 HI 活度 $a = 1 \times 10^{-8}$ 时, 电池电动势 $E = 0.97\text{V}$ 。已知电极 $\text{Au}^+ | \text{Au}(\text{s})$ 的 E^\ominus 值为 1.68 V。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算在 298 K 时电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(3) 求 $\text{AuI}(\text{s})$ 的活度积 K_a 。(15 分)

7. 写出下列电池的电池反应。计算25℃时的电动势，并指明反应能否自发进行。



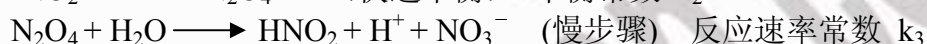
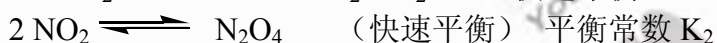
8. 某药物的有效成分若分解掉30%即为失效，若在276K时，该药物的保存期为2年；如果该药物在298K时放置14天，问此药物是否已经失效？（已知该药物的分解活化能 $E_a=130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并设该药物分解百分数与药物浓度无关。）(共12分)

9. $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 中，在298K时， k 和 k_{-1} 分别为 0.20 S^{-1} 和 $3.9477 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，当温度升至310K时， k 和 k_{-1} 值均增加1倍。

求：(1) 298K时的平衡常数。(2) 正、逆反应的活化能。

(3) 该反应的 $\Delta_r H_m$ 。(共12分)

10. 对反应 $3 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ 的机理如下：



试推导 $V_{\text{NO}_3^-}$ 的速率方程为
$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = 2k_3 K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]} \quad (10 \text{ 分})$$

11. 在一个封闭的钟罩内，有大小不等的两个球形液滴，问长时间恒温放置后，会出现什么现象，并说明理由。(8分)

12. 将 0.010L, 0.02mol/L 的 AgNO_3 溶液，缓慢滴加在 0.10L, 0.005mol/L 的 KCl 溶液中，可得到 AgCl 溶胶，试写出其胶团结构的表示式，指出胶体粒子电泳的方向。(8分)

13. 热力学第三定律用统计热力学如何解释？(8分)