

浙 江 大 学

二〇〇四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 461

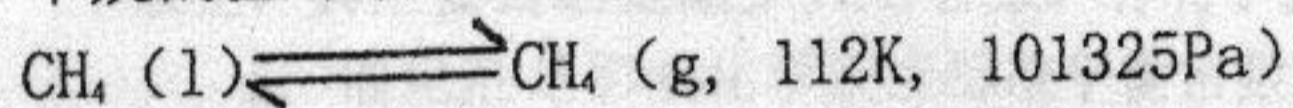
注意:答案必须写在答题纸上,写在试卷或草稿纸上均无效。

1. 设有体积为 V_2 的绝热容器, 由 A、B 两部分组成, 中间设有阀门, A 的体积为 V_1 , 装有温度为 T_1 的 1mol 理想气体, B 为真空, 打开阀门形成新的平衡, 求气体的 ΔU 、 ΔS 和 T_2 。(18分)

2. 温度 $100\sim 120\text{K}$ 范围内, 甲烷的蒸气压可用下式表示:

$$\lg P = 8.95 - \frac{445\text{K}}{T}$$

甲烷的正常沸点为 112K , 在 $P=101325\text{Pa}$ 下等温可逆进行如下相变:



试求甲烷的 ΔS 。(15分)

3. 判断在 283.2K , 101325Pa 条件下, 白锡和灰锡哪一种晶形稳定, 已知在 298.2K , 101325Pa 条件下, 数据为:

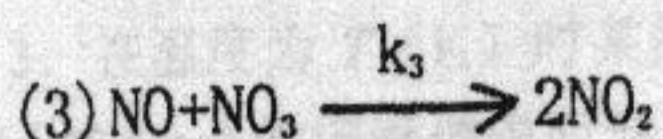
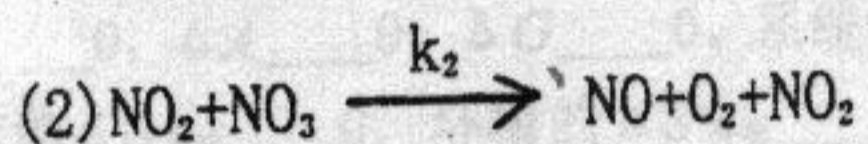
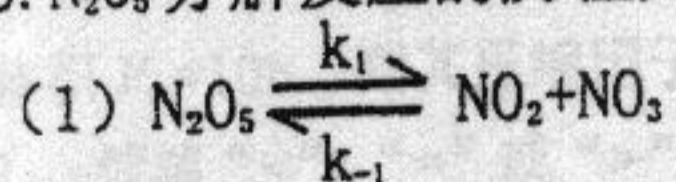
	$\Delta H_f^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\ominus (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
白 锡	0	52.30	26.15
灰 锡	-2197	44.76	25.73

(16分)

4. 已知 25°C 时下列电池 $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(b=0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(100\text{kPa}) | \text{Pt}$ 的标准电动势 $E^\ominus = -0.2221\text{V}$, 银电极的标准电极电势 $E^\ominus_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7994\text{V}$

- 写出该电池的电极反应及电池反应。(10分)
- 计算电池在 25°C 时的电动势 E , 已知 HCl 溶液离子的平均活度系数 $r_{\pm} = 0.796$ 。(10分)
- 计算 25°C 时 $\text{AgCl}(\text{s})$ 的溶度积。(10分)

5. N_2O_5 分解反应的历程如下:



a. 当用 O_2 的生成速率表示反应的速率时, 试用稳态近似法证明:

$$v_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [N_2O_5] \quad (15 \text{分})$$

b. 设反应 (2) 为控制步骤, 反应 (1) 为快速平衡, 用平衡假设写出反应的速率表示式 v_2 (15分)

6. 已知在 273.2K 时, 某气体 A 被固体所吸附, 吸附达饱和时, 其饱和吸附量为 $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若 A 的吸附平衡压力为 13.375kPa 时, 其平衡吸附量为 $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

a. 求兰格缪尔吸附等温式中的 b 值: (8分)

b. 当 A 的吸附平衡压力为 6.6672kPa 时, 该固体表面未被 A 覆盖的百分数是多少? (7分)

7. Ar 和 CO 分子各有几个平动、转动和振动自由度? 请写出这两种分子在室温下, 以基态为能量零点的配分函数 q^0 。(12分)

8. a. 惠斯登电桥是用于测量什么电性质的? (4分)

b. 写出惠斯登标准电池的电极和电池反应, 并说明使用时的注意事项。(10分)