

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 A

代码：719

(请考生在答题纸上答题，在此试题纸上答题无效)

一. 0°C , 1MPa , 10dm^3 的单原子分子理想气体, 在 $p_{\text{外}} = p$ 的条件下绝热膨胀至 0.1MPa , 试计算 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , 并判断过程是否可逆。(13 分)

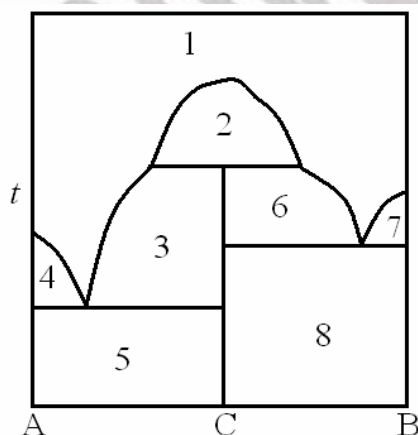
二. $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ 放入抽真空的容器中发生分解反应为: $\text{NH}_4\text{HS(s)} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$ 。

问: (1) 分解达平衡时该物质的组分数、相数、自由度数;

(2) 实验控制在 25°C 进行, 测得系统达平衡时的压力为 66.66KPa , 求反应的平衡常数 K^{θ} ; (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 13.33KPa , 并保证物系中不形成 NH_4HS 固体, 问 H_2S 的压力应如何控制? (15 分)

三. 某生成不稳定化合物的 A、B 二组分凝聚态系统相图如下示意图所示, 试分析各相区的稳定相。(12 分)



四. 25°C 时, 电池 $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a=0.1)||\text{Cu}^{2+}(a=0.1)|\text{Cu}$ 的 $\varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})=0.340\text{V}$, $\varphi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})=-0.763\text{V}$ 。试计算: (1) 该电池的电动势; (2) 该电池反应吉布斯自由能变化值; (3) 电池反应的平衡常数。(共 16 分)

五. 有电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+(a_1)||\text{Br}^-(a_2)|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}$, 已知 25°C 时 AgBr 的活度积为 5×10^{-13} , $E^{\theta}(\text{Ag}^+|\text{Ag})=0.799\text{V}$, $E^{\theta}(\text{Br}^-|\text{Br}_2(l)|\text{Pt})=1.065\text{V}$ 。

(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

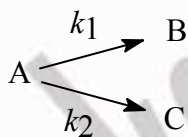
(3) 计算 $AgBr(s)$ 的标准生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\theta(AgBr(s))$ (24 分)

六. 已知某粒子两个能级的能量分别为 $\epsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21} J$, $\epsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21} J$, 相应的简并度 $g_1 = 3$, $g_2 = 5$, 假设服从玻尔兹曼分布。试计算: (1) $T = 300K$ 时, 这两能级上分布的粒子数之比 n_2/n_1 ; (2) $T = 300K$ 时, 粒子的配分函数 (3) 若 $n_2/n_1 = 0.634$, 温度为多少。(10 分)

七. 在 $101.325kPa$ 外压, $100^\circ C$ 的水中产生一个半径为 $10nm$ 的小气泡。已知该温度下水的表面张力 $\sigma = 58.91mN \cdot m^{-1}$, 密度为 $958.1 kg \cdot m^{-3}$ 。求:

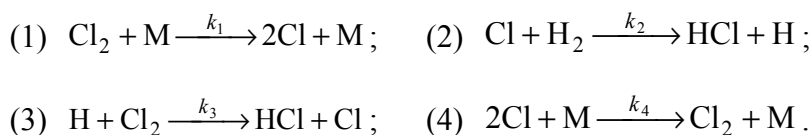
- (1) 小气泡内水的饱和蒸气压;
- (2) 小气泡内水的附加压力;
- (3) 小气泡内的压力, 并判断气泡能否溢出液面。
- (4) 阐述过热液体的产生原因和预防措施。(20 分)

八. 某一级平行反应如下所示, 其中主反应生成 B, 副反应生成 C。



- (1) 若副反应可忽略, $800K$ 时 A 反应掉一半所需时间为 $138.6s$, 求 A 反应掉 99% 所需的时间。
- (2) 若副反应不可忽略 (以下各问同此条件), $800K$ 时, A 反应掉 99% 所需的时间为 $837s$, 求 $(k_1 + k_2)$ 。
- (3) 若已知 $800K$ 时 $k_1 = 4.7 \times 10^{-3} s^{-1}$, 求 k_2 。
- (4) 若 $800K$ 时两反应的指前因子相同, 活化能 $E_1 = 80 kJ \cdot mol^{-1}$, 求 E_2 。
- (5) 试导出表观活化能与各基元反应活化能的关系式, 并求活化能。(25 分)

九. 假设反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 的机理如下:



试求 HCl 的生成速率 $\frac{d[HCl]}{dt}$ 。(15 分)