

浙 江 大 学

2001 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 547

注意: 答案必须写在答题纸上, 写在试题纸或草稿上均无效。

一、填空 (26 分)

1. 2mol 理想气体分别经历下列 4 个过程, 体积都由 V 变到 $2V$ 。请分别计算过程前后的熵变:

- (a) 等温自由膨胀 ΔS_1 为 () $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;
 (b) 等温可逆膨胀 ΔS_2 为 () $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;
 (c) 绝热自由膨胀 ΔS_3 为 () $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;
 (d) 绝热可逆膨胀 ΔS_4 为 () $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 在 15°C 时, 纯水的蒸气压为 1.7kPa , 当某不挥发性溶质加入水中形成 $0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液时, 蒸气压为 0.7kPa , 则溶液与纯水之间的化学势之差为 () $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 设葡萄糖在人体 (设体温为 37°C) 血液中和尿中的质量摩尔浓度分别为 5.5×10^{-3} 和 $5.5 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 若将 1mol 葡萄糖从尿中转移到血液中, 肾脏至少要作功 () kJ 。

4. 试估算 $T=300\text{K}$ 、 $V=10^{-6}\text{m}^3$ 时氩气分子的配分函数 $q=(\quad)$ 。
 已知 Ar 的相对原子质量为 39.95, 普朗克常数为 $6.626 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$, 玻尔兹曼常数为 $1.381 \times 10^{-23}\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

5. 用同一电导池测得浓度 $0.01\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 溶液和浓度 $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 B 溶液的电阻分别为 1000Ω 和 500Ω , 则它们的摩尔点导率之比 $\Lambda_{m,A}/\Lambda_{m,B}$ 为 ()。

6. 关系式 $\Delta_r G_m = -zFE$ 的重要意义是 ()。

7. 可将反应: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 设计成电池 ()。

8. “ C_2H_2 在空气中的爆炸界限为: 低限 2.5%, 高限 80%。”此含义是 ()。

9. 兰格缪尔吸附等温式的表达式为 (), 它适用条件为 ()。

二、(4 分) 真实气体和理想气体的逸度 f 与压力 p 的关系如图 1 所示, 图中 a 和 b 点都有 $f=p^\circ$, 所以 a 点是理想气体的标准状态, b 点是真实气体的标准状态。这种说法对吗? 为什么?

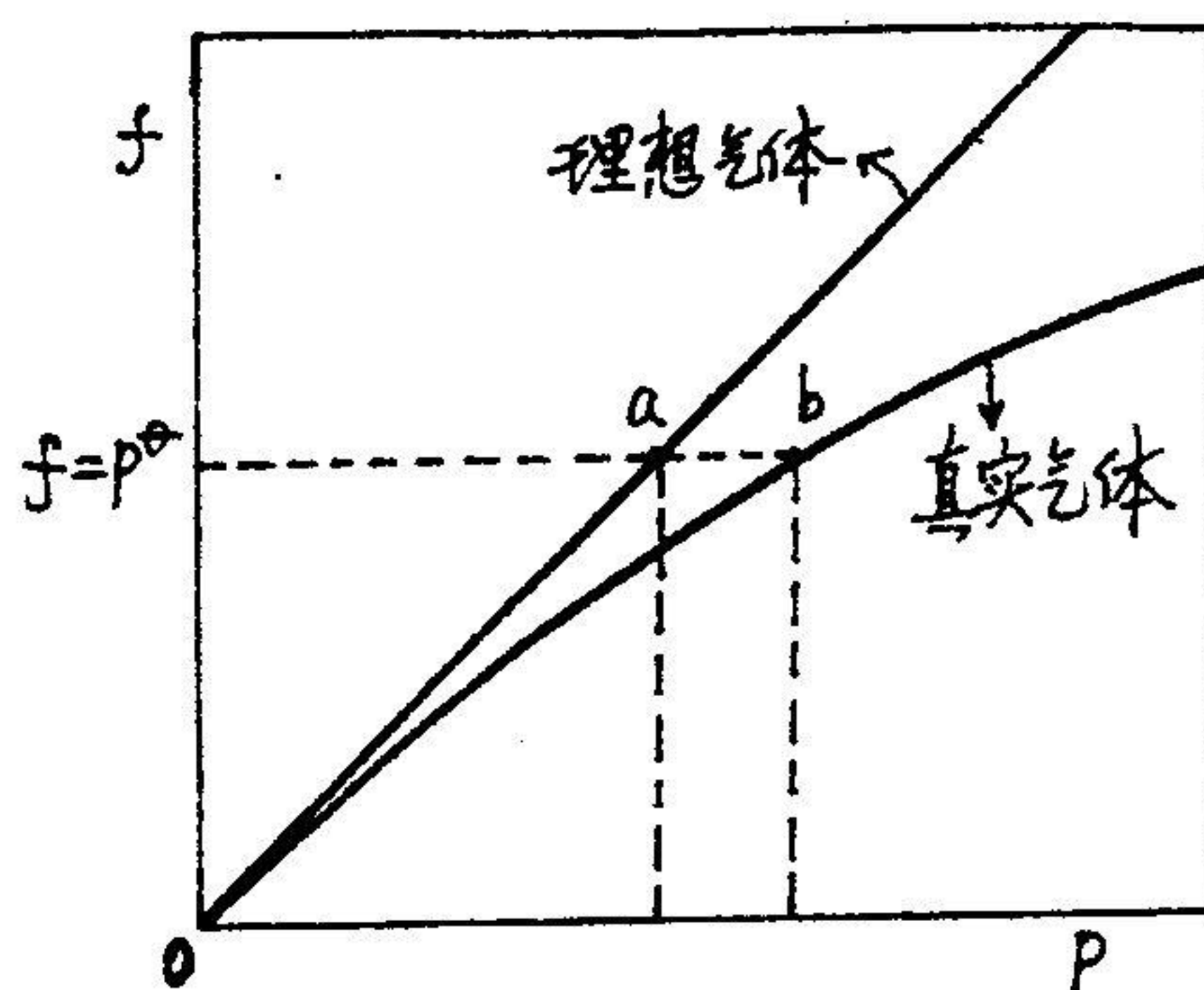


图1.

三、(8 分) 在 101.325kPa 外压下, 水的沸点为 100℃, 氯苯的沸点为 130℃, 水和氯苯的共沸点为 91℃, 水和氯苯两者完全不互溶。试完成:

1. 示意该二组分系统的气-液平衡相图;
2. 指出各相区的平衡相和三相线的相平衡关系;
3. 该系统的上述特点对我们有何启示?

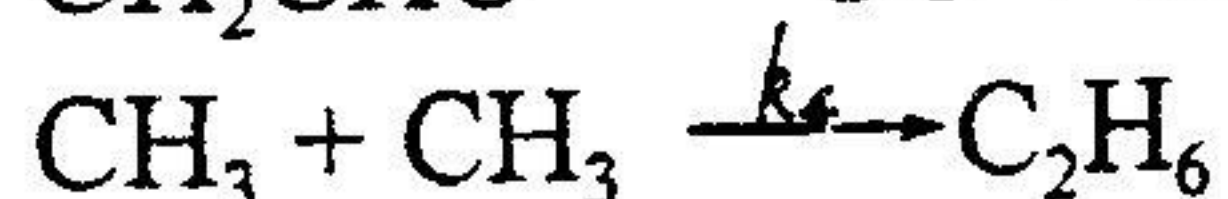
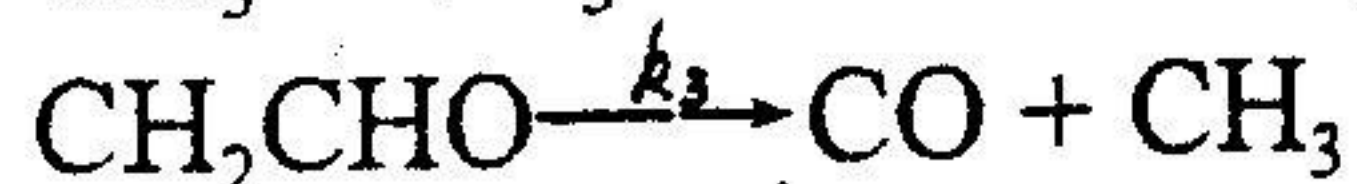
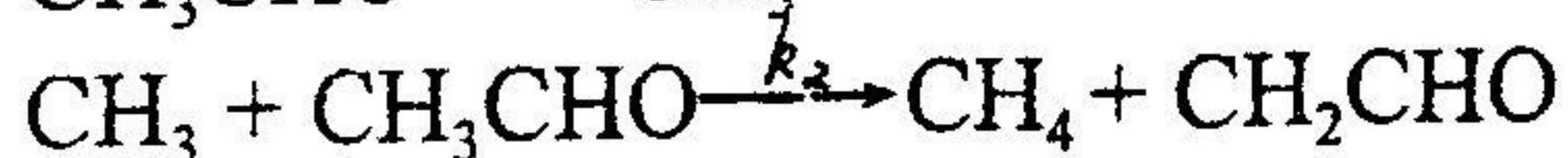
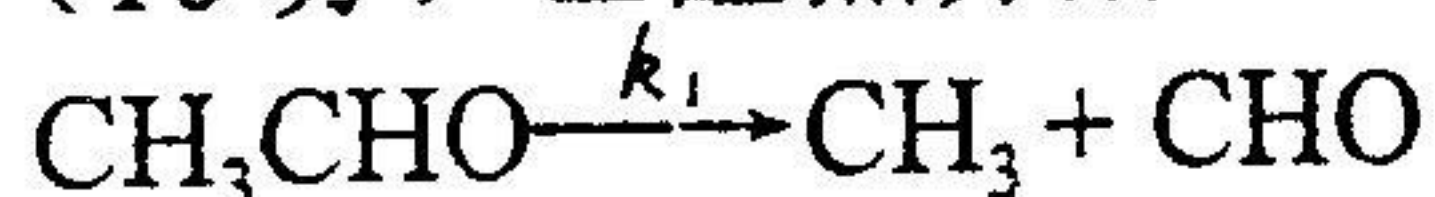
四、(10 分) 聚丙烯由丙烯单体聚合而成。丙烯单体的储存以液体状态为好, 请估算能耐多大压力的储罐可以满足储存液体丙烯的要求。已知丙烯常压沸点为 225.7K, 假设夏季阳光下的最高温度为 60℃。

五、(10 分) 煤、燃料油里总有一些含硫杂质, 当它们燃烧时有 SO_2 和 SO_3 生成。通过热力学计算, 说明是否可以用生石灰 CaO 来吸收 SO_3 , 以减少烟道废气对空气的污染? 已知燃烧炉温在 1200℃左右, 且有如下一些热力学函数 (298.15K) 可以选用:

热力学函数	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CaSO}_4(\text{s})$
$\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-300	-371	-604	-1321
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-297	-396	-635	-1434
$\Delta_f S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	248	257	40	107

六、(10 分) 某药物的有效成分分解掉 30%即为失效。若在 276K 时, 保存期为 2 年, 如果将该药物在 298K 时放置 14 天, 通过计算说明此药物是否失效? 已知分解活化能 $E_a = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并设药物分解百分数与浓度无关。

七、(10 分) 乙醛热分解的机理为:



1. 试推导生成甲烷的速率方程;

2. 若各基元反应的活化能分别为 $E_1=318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2=41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_3=75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_4=0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求生成甲烷反应的表现活化能。

八、(10 分) 已知 25°C 时 AgBr 的溶度积 $K_{\text{sp}}=4.88 \times 10^{-13}$, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.7994\text{V}$, $E^\circ\{\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-\}=1.065\text{V}$, 试计算 25°C 时:

1. 标准电极电势 $E^\circ\{\text{Br}_2/\text{AgBr}(\text{s})/\text{Ag}\}$;

2. $\text{AgBr}(\text{s})$ 的 $\Delta_f G_m^\circ$ 。

九、(12 分) 工业上通过乙苯催化脱氢制苯乙烯, 且常采用如下生产条件:

1. 减压;

2. 反应温度 600°C ;

3. 原料气中加入大量水蒸气, 使水蒸气与乙苯蒸气的物质的量 (摩尔) 比为 9:1。

试用有关物理化学原理解释为什么工业上要采用这样一些条件。(已知 600°C 时的 $K_p=0.178$, 脱氢反应为吸热反应。)