

浙 江 大 学

二〇〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 物理化学(甲)

编号 343

注意:答案必须写在答题纸上,写在试卷或草稿纸上均无效。

一. 1.0 mol 单原子理想气体从 273.15K, p^θ 的状态出发, 反抗 $0.2p^\theta$ 的恒定外压, 经过一个绝热不可逆膨胀过程到达 $0.2p^\theta$ 的终态. 求上述过程体系所作的功 W .
[本试卷中 $p^\theta = 101325 \text{ Pa}$]

二. 在沸点温度下水变为蒸汽, 温度虽然不变, 但是内能发生变化. 1 摩尔水在 373.15K 下蒸发成蒸汽, 试计算该过程中体系内能 U 的增量.
(已知水在 373.15K 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\theta = 40.67 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

三. 选用合适判据, 判断以下过程是否自发?

1.0 mol 温度 -5°C 压力 p^θ 的液态水, 结成同温同压的冰.

四. 已知每只溜冰鞋下面冰刀与冰接触的部分, 长度为 80 mm, 宽度为 0.025 mm. 体重 60 kg 的人脚穿两只溜冰鞋站立在冰面上. 试计算冰刀与冰面接触处冰的熔点.
(已知冰的密度为 $0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 水的密度 $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 冰的熔化热为 $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.)

五. 将 CaCO_3 (固体) 放在有盖的小坩埚中加热. 如果坩埚内 CO_2 (气体) 的分压为 $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$. 试计算 CaCO_3 (s) 的分解温度. (假设反应热与温度无关).

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta (298\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1200	-635	-394
$S_m^\theta (298\text{K}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	93	40	214

六. 根据热力学知识, 简要解释加热液体时容易发生暴沸的原因.

七. 请设计一个原电池, 并根据该原电池的电动势, 计算出固体氯化银的标准生成 Gibbs 自由能. (以下标准电极电位供选用)

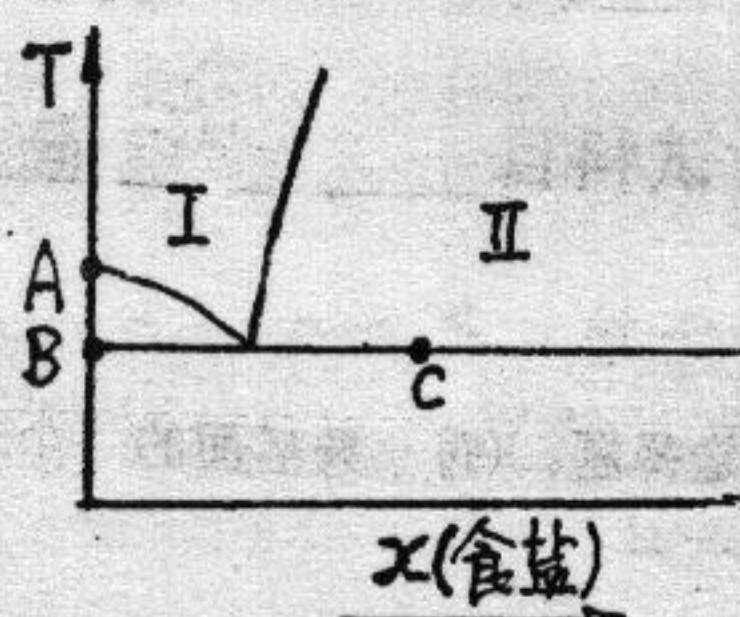
电极	$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{H}^+ \text{H}$	$\text{Cl}^- \text{Ag}+\text{AgCl}$	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Cl}^- \text{Cl}_2$
$\phi^\theta / \text{伏}$	-3.05	0	+0.222	+0.799	+1.353

八. 根据以下数据计算 298K 时反应 $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$ 的平衡常数。

已知 298K 时, 电极 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电势 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$, 电极 Fe/Fe^{2+} 的标准电极电势 $\varphi^\ominus(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0.45 \text{ V}$ 。

九. 右图为食盐水溶液的相图。请根据相图填写下表
(解答写在答题纸上)。(10%)

区域	I	II	A	B	C
平衡存在的相 (的名称)					



十. 已知水的沸点升高常数 K_b 为 $0.52 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

(1) 1 kg 水中溶解 1mol 蔗糖所形成的溶液, 在标准压力下的沸点是多少?

(2) 如果分别用食盐、乙醇代替蔗糖作溶质, 1 kg 水溶解 1mol 溶质所形成的两种溶液, 沸点升高的数值与 (1) 中相同吗? 为什么?

十一. 已知 ^{14}C 衰变成 ^{12}C 的反应为一级反应, 其半衰期 $t_{1/2} = 5720$ 年。考古发现某化石中 ^{14}C 含量下降了 89%, 推算该化石的年代。

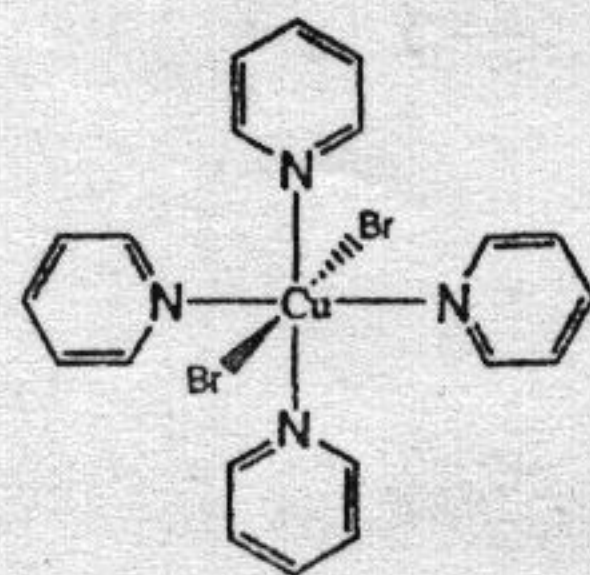
十二. 对于反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

实验测得在 298K 时该反应的速率常数 $k(T_1) = 3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 在 328K 时该反应的速率常数

$k(T_2) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。请计算该反应的活化能 E_a 。

十三. 请根据统计热力学的观点定性说明, 为什么单原子理想气体与双原子理想气体的摩尔热容有明显的差别?

十四. 右图为 Cu^{2+} 的吡啶配合物, 试用杂化轨道理论简要分析 N 原子在该配合物中的成键方式。



十五. 用价键理论简单解释为什么 CuCl_2^- 是反磁性, 而 CuCl_4^{2-} 却是顺磁性的?

每题 10 分