

天津大学 2017 年 考研物理化学试题及答案

(填空 30 分, 计算题 6 道 105 分, 实验题 1 道 15 分, 共 150 分)

注意事项: 答案必须写在答题纸上

一、填空题 (30 分)

- 1、写出实际气体压缩因子定义 $Z = \frac{pV_m}{RT}$, 当实际气体的 $Z > 1$ 时, 说明该气体比理想气体 大。
- 2、已知乙醇的正常沸点为 78°C , 若要计算 25°C 乙醇的饱和蒸气压 (假定乙醇蒸发焓不随温度变化), 请写出乙醇饱和蒸气压 P^* 的计算公式 $\ln \frac{P^*}{P^*_b} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$ 。
- 3、某一化学反应 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$, 在 500K 恒容条件下放热 10kJ , 若反应在 500K 恒压条件下完成, 反应热 $Q_p = \underline{-10\text{kJ}}$ 。
- 4、水蒸气通过灼热的 $\text{C}(\text{石墨})$ 发生下列反应:
 $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ 此平衡系统的组分数 $C = \underline{2}$ 相数 $P = \underline{2}$; 自由度 $F = \underline{2}$ 。这说明生成的 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{H}_2(g)$ 在气相中组成与 温度、压力 有关。
- 5、将蔗糖溶于纯水中形成稀溶液, 与纯水比较, 其沸点温度将 升高; 凝固点温度将 降低。
- 6、液滴的半径减小, 饱和蒸气压将 增大; 毛细管中凹液体的曲率半径越小, 凹液面的饱和蒸气压越 低。
- 7、某液体在玻璃表面的湿润角 $\theta = 45^\circ$, 其表面张力 σ_{l-g} 与 σ_{s-g} 和 σ_{s-l} 之间的关系是 $\sigma_{l-g} = \sigma_{s-g} \cos \theta$ 。
- 8、兰格缪尔 (Langmuir) 吸附等温式仅适用于 单分子层 吸附, 公式形式为 $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{bP}{1 + bP}$, 式中 Γ_∞ 代表 饱和吸附量, 在 $\Gamma - p$ 图上示意图画出 Langmuir 吸附等温线 矩形双曲线。
- 9、加入少量表面活性剂, 使水溶液的表面张力随浓度的变化率 $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, 并且表面活性剂在溶液表面产生 定向 吸附。
- 10、丁达尔效应产生的原因是 光散射。
- 11、KI 溶液与过量的 AgNO_3 溶液混合, 形成 AgI 溶胶, 其胶团结构为 $[\text{AgI}]_n \cdot x\text{I}^- \cdot (x+n)\text{K}^+$ 。KCl、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 三种电解质中, 对该溶胶沉聚能力最大的是 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

二、(26 分)

- 1、在 323.15K 、 101.325kPa 条件下, 1mol 过饱和水蒸气变为液态水 (水蒸气按理想气体处理)。
 - (1) 计算过程的 ΔS , Q , W , ΔU , ΔH , ΔG 。
 - (2) S 、 A 、 G 三个判据中, 何者能用于判断上述过程是否自动进行?
已知: $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 73.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) = 33.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
及 100°C 、 101.325kPa 下的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O}) = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 2、试由热力学基本方程和 Maxwell 关系式证明: 理想气体恒温压缩过程, 系统焓值不变 ($\Delta H = 0$), 而实际气体经历同样过程, 系统焓值会发生变化 ($\Delta H \neq 0$)。已知实际气体状态方程为 $PV = nRT(1 + aTP)$ 其中 a 为常数。
- 3、绝热可逆膨胀与节流膨胀两种方法都可以获得低温, 试分析二者的差别。

三、(20 分)

- 1、298K 时，水中加入非挥发性溶质形成真实溶液，溶液的饱和蒸气压为 2.2kPa，此温度下纯水的饱和蒸气压为 3.67kPa，计算溶液中水的活度及水在溶液中的化学势和纯水化学势之差。
- 2、设液体 A 和 B 形成理想液态混合物，在 T 温度下，于气缸中将组成 y_A 为 0.3 的 A 和 B 混合蒸气缓慢压缩，问至少压缩到多大压力开始有液滴产生？若使气相全部液化，需要加压多少？已知 T 温度下 $p_A^*=40\text{kPa}$ ， $p_B^*=80\text{kPa}$ 。
- 3、一定压力下，Sn(s)与 Ag(s) 二组分凝聚系统中，有不稳定化合物 $\text{Ag}_2\text{Sn(s)}$ 形成，还有 Sn(s)溶于 Ag(s) 的固态溶液形成，Sn(s)与 $\text{Ag}_2\text{Sn(s)}$ 的低共熔温度为 M，低共熔组成为 W_L (质量分数)，
 - (1) 画出该二元凝聚系统相图的示意图（不稳定化合物可用 C(s)表示）。
 - (2) 当熔液的组成为 $W_L/3$ 时可用结晶法获得 Sn(s)。为获得尽可能多的结晶产物 Sn(s)，应如何控制温度？结晶产品 Sn(s)与剩余熔液的质量比大约为多少？

四、(15 分)

- 1、在体积为 1dm^3 的抽空容器中充入 $0.03458\text{mol N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ，发生如下分解反应：
$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$$
在 323.15K 条件下，分解反应的平衡总压为 130.0kPa，
 - (1) 计算 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离度及分解反应的平衡常数 K^\ominus 。
 - (2) 计算 373.15K 条件下，反应的标准平衡常数 K^\ominus 。已知： $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 $fH_m^\ominus(298\text{K})$ 分别为 $33.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $9.16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，并假设反应的 $rC_{p,m}=0$ 。
- 2、在 298.15K、101.325kPa 下，将 Ag(s) 放入体积比为 10 : 1 的 H_2 和 H_2S 混合气中，问 Ag(s) 能否被腐蚀生成 $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ ？请通过计算来说明。已知 $\text{H}_2\text{S(g)}$ 和 $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ 的 fG_m^\ominus 分别为 $-32.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-40.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

五、(15 分)

- 1、由实验测得 25 Mg(OH)_2 饱和水溶液的电导率 $=7.3 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，计算 Mg(OH)_2 的溶解度。
已知：所用溶剂水的电导率 $=1.6 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
$$\kappa_m(\text{Mg}^{2+}) = 106.12 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\kappa_m(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
- 2、已知电池： $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(b=0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(\text{g}, P^\ominus) | \text{Pt}$ 25 时的电动势 $E=0.1705\text{V}$ ， $E^\ominus\{\text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb(s)}\} = -0.353\text{V}$
 - (1) 写出电极反应和电池反应。
 - (2) 计算此 H_2SO_4 水溶液的 a_{\pm} 、 γ_{\pm} 。
 - (3) 计算电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

六、(9 分)

- 1、已知 CO 在 25 的振动特征温度 Θ_v 为 3120K，试计算 CO 分子在振动第一激发态能级分布数 n_1 与基态能级分布数 n_0 之比，并对计算结果表示的物理意义加以解释。

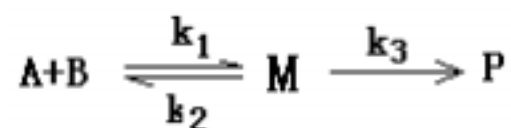
-
- 2、写出 1mol 氩气 (Ar) 在 300K、100kPa 状态下的统计熵表达式 (以配分函数表示 , 不要求计算) 。

七、(20 分)

- 1、已知反应 $A \rightarrow B$, 在一定温度范围内, $\lg(k/\text{min}^{-1}) = \frac{-4000}{T/K} + 7.0$

- (1) 求此温度范围内反应的活化能。
(2) 当反应时间为 30 秒时, 反应物 A 消耗掉 50%, 问反应温度为多少?
(3) 若在某一反应温度下, 上述反应可视为可逆反应 $A \rightleftharpoons B$, 正、逆反应均为一级反应, $k_1 = 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 标准平衡常数 $K^\ominus = 4$, 反应开始只有 A, $C_{A,0} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 计算反应时间为 30 分钟时, 产物 B 的浓度 C_B 。

- 2、已知反应 $A + B \rightarrow P$ 的反应机理如下:



其中 M 为活泼中间产物, 求以产物 P 表示的速率方程 $\frac{dC_P}{dt}$ 。

八、(15 分)

- 1、在物化实验中, 用到的 1/10 水银温度计 (a)、电子贝克曼温度计 (b)、水银电接点温度计 (c), 他们各自的用途是什么?
2、在反应焓的测定实验中, 为什么要测量量热计的热容 K? 若不测 K 值会给实验结果带来什么误差?
3、乙酸乙酯皂化实验中, 用什么物理方法来确定反应物浓度随时间的变化关系? 简述选用这种物理方法的依据是什么?

答案

一、填空题 (30 分)

1、 pV_m/RT ；难于压缩。

$$2、\ln \frac{p_2}{101.325\text{kPa}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{351.15} \right)。$$

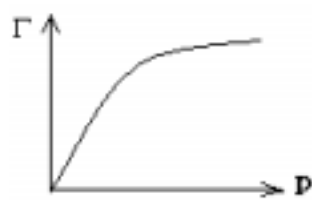
3、-14.157kJ。

4、 $C=2$ ； $P=2$ ； $F=2$ ；反应温度和压力。

5、升高；降低。

6、越大；小。

$$7、\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$$



8、单分子层吸附；饱和吸附量；

9、 <0 ；正。

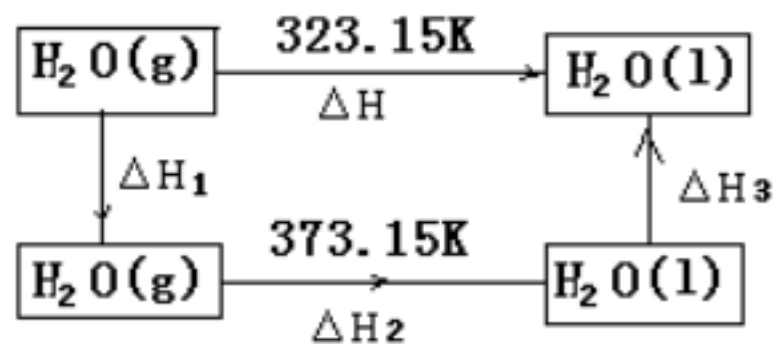
10、憎液溶胶中胶体粒子对光的散射作用。



二、(26 分)

1. (16 分)

(1) $1\text{molH}_2\text{O}$ ， 101.325kPa



$$Q_p = H = H_1 + H_2 + H_3 = -40640 + (73.5 - 33.6)(323.15 - 373.15) = -42635 \text{ J}$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = p_1 V_1 = nRT_1 = 2686.7 \text{ J}$$

$$U = Q + W = -39948 \text{ J}$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 = [C_{p,m}(l) - C_{p,m}(g)] \ln \frac{323.15}{373.15} - \frac{40640}{373.15} = -114.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G = H - T S = -42635 + 323.15 \times 114.65 = -5585.9 \text{ J}$$

(2) 恒 T, p 且 $W' = 0$ ，可用 $G < 0$ 判断，过程可自动进行；

也可用总熵判据， $S + S_{\text{环}} > 0$ ，过程可自动进行。（需计算 $S_{\text{环}}$ ）

2. (6 分)

$$\text{证明：气体恒温过程：} dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp, H \text{ 的变化取决于该导数。}$$

$$\text{由基本方程：} dH = TdS + Vdp$$

$$\text{得：} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

引麦克斯韦关系： $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

对理想气体： $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ ，代入式得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - \frac{nRT}{p} = 0$

故 $H=0$

对服从 $PV=nRT(1+aTP)$ 的实际气体， $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} + 2anRT$ ，代入式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{nR}{p} + 2anRT\right) = -anRT^2 = 0, \text{ 故 } H = 0。$$

3. (4 分) 理想气体和实际气体均可经绝热可逆膨胀而降温 (因为 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S > 0$)。而理想气体

经节流膨胀温度不变 (因为 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$)，实际气体必须在 $\mu_{J-T} > 0$ 的 T 、 p 区域

内经节流膨胀才会有温度下降。

三. (20 分)

1. (5 分) $a_{H_2O} = \frac{2.2}{3.67} = 0.5995$

$$\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O}^* = RT \ln a_{H_2O} = -1267.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. (7 分)

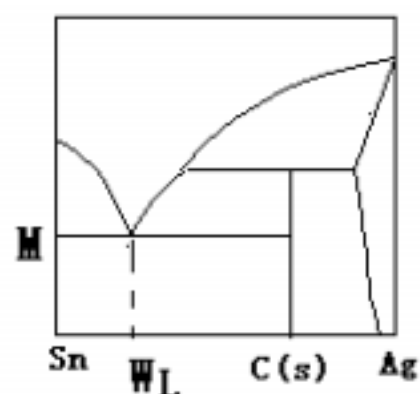
$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* (1 - x_A)} = 0.4286 \quad x_A = 0.4616$$

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 61.54 \text{ kPa} \quad \text{至少压缩到 } 61.54 \text{ kPa} \text{ 开始有液滴产生。}$$

当 $x_A = y_A = 0.3$ 时

$$p = 40 \times 0.3 + 80 \times 0.7 = 68 \text{ kPa} \quad \text{气相全部液化需要加压至 } 68 \text{ kPa}$$

3. (8 分) (1)

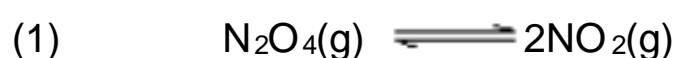


(2)使结晶温度接近低共熔温度 M ;

$$m_{\text{Sn(s)}}/m_{\text{I(熔液)}}=2:1$$

四. (15 分)

1. (11 分)



t=0 n₀

平衡 n₀(1 - α) n₀2α n_总 = n₀(1 + α)

$$pV=nRT= n_0(1+\alpha) \quad 130.0 \times 1=0.03458(1+\alpha) \times 8.314 \times 323.15 \quad \text{得 } \alpha=0.3993$$

$$K^\theta = \frac{(2\alpha)^2 p}{(1-\alpha)(1+\alpha)p^\theta} = 0.9864$$

$$(2) \quad rH_m^\circ = 2 \times 33.2 - 9.16 = 57.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{-57240}{R} \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{323.15} \right) \quad \text{得 } K_2^\theta = 17.133$$

2. (4 分)



$$rG_m = rG_m^\circ + RT \ln \frac{10}{1}$$

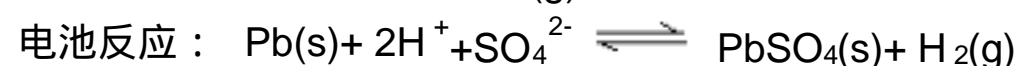
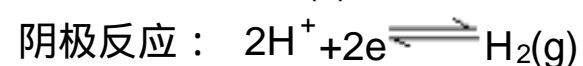
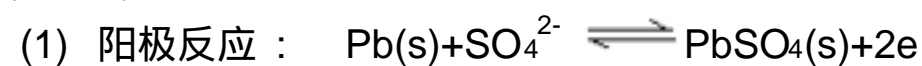
$$rG_m^\circ = -40.25 + 30.93 = -7.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

五. (15 分)

1. (4 分)

$$C = \frac{\kappa}{\Lambda_m^\infty} = \frac{7.3 \times 10^{-3} - 0.16 \times 10^{-3}}{(106.12 + 198 \times 2) \times 10^{-4}} = 0.142 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

2. (11 分)



$$(2) E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{a_{\pm}^3} = 0.1705 \text{ V} \quad E^\circ = 0.3537 \text{ V}$$

$$a_{\pm} = 0.00862 \quad \gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{0.00862}{4^{1/3} \times 0.01} = 0.5431$$

$$(3) \quad rG_m = -2FE = -2 \times 96485 \times 0.1705 = -32.901 \text{ kJ}$$

$$\text{六、 (9 分) 1、 (6 分) 振动: } \bar{\Theta}_v = \frac{h\nu}{k} \quad \varepsilon = \left(V + \frac{1}{2}\right)h\nu = \varepsilon = \left(V + \frac{1}{2}\right)k\bar{\Theta}_v \quad g_v=1$$

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{\Theta}{2T}} = 0.00533 \quad \text{说明在 } 25^\circ\text{C} \text{ CO 分子的振动能级基本不开放,}$$

99.4%以上的分子处于振动能级的基态上。

$$2. (3 \text{ 分}) \quad S_{Ar} = S_t = R \ln q_t^0 / L + U_t^0 / T + R \quad \text{或} \quad S_{Ar} = S_t = R \ln q_t / L + U_t / T + R$$

七、(20 分)

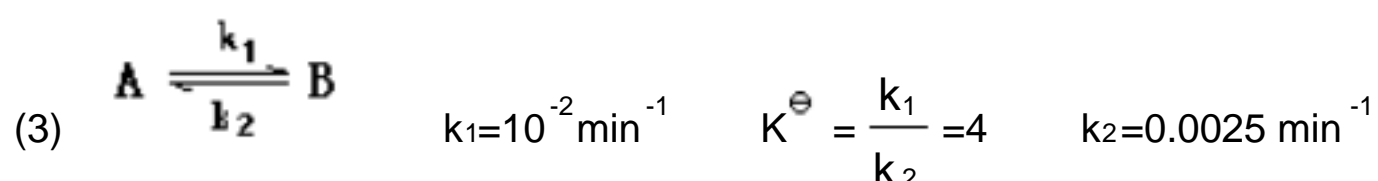
1、(15 分)

$$(1) \quad \ln(k/[k]) = -\frac{E_a}{R} + C$$

$$E_a = 2.303R \times 4000 = 76.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \text{ 为 1 级反应, } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{0.5} = 1.386 \text{ min}^{-1}$$

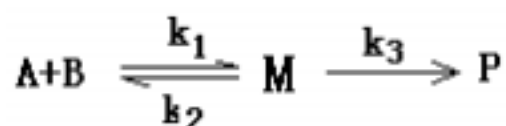
$$\text{将 } k \text{ 代入式 } \lg(k/\text{min}^{-1}) = \frac{-4000}{T/K} + 7.0, \quad T_2 = \frac{4000}{7.0 - \lg(k \cdot \text{min})} = 583.24 \text{ K}$$



$$(k_1 + k_2) = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x} \quad \text{将 } C_{A,0} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, t = 30 \text{ min} \text{ 代入}$$

$$\text{得: } x = 0.0025 \quad C_B = x = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad C_A = C_{A,0} - C_B = 0.0075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$\{ \text{也可用式 } (k_1 + k_2) = \ln \frac{C_{A,0} - C_{A,e}}{C_A - C_{A,e}} \quad C_{A,e} = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \}$$



2. (5 分)

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_M \quad \frac{dC_M}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_M - k_3 C_M = 0,$$

$$C_M = \frac{k_1 C_A C_B}{(k_1 + k_2)} \quad \text{代入得: } \frac{dC_P}{dt} = \frac{k_1 k_3}{(k_1 + k_2)} C_A C_B$$

八、(15 分) 每题 5 分

- (a) 水银温度计用来测量实验的温度 T ; (b) 贝克曼温度计用来测量实验中温度的变化值 ΔT ; (c) 水银电接点温度计用于恒温槽中, 温度的设定和传送槽内温度的变化信息。
- 因为反应过程中, 量热计的温度也要随系统温度发生变化。即量热计与系统之间存在热交换, 测量 K 值是为了计算这部分热交换; 若不测量 K 值, 不计算这部分热交换, 则会给反应焓的测量结果带来负偏差。
- 用电导法。依据是: 电导率随反应进行变化明显 (由 CH_3COO^- 取代 OH^-); 溶液较稀时电导率与溶液浓度有线性关系。