

天津大学招收 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目名称：物理化学

考试科目代码： 839

所有答案必须写在答题纸上，并写清楚题号，答案写在试题上无效。

一、填空题 (32 分)

1. 封闭系统发生一循环过程， Q _____。
A. > 0 ； B. < 0 ； C. $= 0$ ； D. 不确定
2. 封闭系统理想气体的真空膨胀过程（焦耳实验）， ΔS _____。
A. > 0 ； B. < 0 ； C. $= 0$ ； D. 不确定
3. 101.325 kPa下， $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水变为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰， ΔS _____。
A. $= \frac{\Delta H}{T}$ ； B. $> \frac{\Delta H}{T}$ ； C. $< \frac{\Delta H}{T}$ ； D. 与 ΔH 关系不定
4. 对于一组成固定的封闭系统 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T =$ _____。
A. $-\frac{V}{T}$ ； B. $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ； C. $-\frac{C_p}{p}$ ； D. $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_H$
5. 饱和蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, A) 水溶液中 $\mu_A(\text{s})$ _____ $\mu_A(\text{溶液})$ 。
A. $>$ ； B. $<$ ； C. $=$ ； D. 不确定
6. 理想气体反应 $aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$ 在恒压、绝热条件下进行。若非体积功为零，则 $\Delta_r H$ _____。
A. > 0 ； B. < 0 ； C. $= 0$ ； D. 不确定
7. 克劳修斯-克拉佩龙方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相变}} H_m}{RT^2}$ 适用于 _____、 _____ 相变，公式推导中采用的近似条件为 _____、 _____。
8. 某双原子分子可看作一维谐振子，其振动能级分布数分别为 n_0, n_1, n_2, \dots 等。已知温度 T 下系统处于热平衡时 $n_1/n_0 = 0.528$ ，则 $n_3/n_0 =$ _____。
9. 1.00 mol 苯 (C_6H_6) 和 4.00 mol 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，100 kPa 下混合形成理想液态混合物，则该过程的熵变 $\Delta S =$ _____。(写出公式及结果)
10. 某温度、压力下 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 反应达到化学平衡的系统中，组分数 $C =$ _____；自由度 $F =$ _____。

天津大学招收 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目名称：物理化学

考试科目代码： 839

11. 某气相基元反应 $A \rightarrow B + C$ 的活化能为 $E_{a,1}$ ，摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m$ ，则其逆反应 $B + C \rightarrow A$ 的活化能 $E_{a,-1} =$ _____。
12. 某二级反应 $2A \rightarrow \text{产物}$ ，A 的浓度由初始浓度 $c_{A,0} = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 降至 $c_{A,1} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间为 90 s，问从 $c_{A,1}$ 再降至 $c_{A,2} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间 $t =$ _____。
13. 写出下面三个表面化学公式
 开尔文公式 _____；
 杨氏方程 _____；
 朗缪尔吸附等温式 _____；
14. 若有一物质加入到水中后，可令液体的表面张力降低，则该物质在表面的浓度 _____ 其在溶液本体的浓度。判断所依据的公式为 _____ (_____ 写出具体公式)。
15. 憎液溶胶在热力学上是不稳定的，它能够相对稳定存在的三个重要原因是 _____， _____， _____。

二、(18 分)

在恒定温度 125 ℃ 下，100 kPa 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 100 kPa 0.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 100 kPa 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，求过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔU 、 ΔG 及 ΔA 。25 ℃ 下各组分标准摩尔生成焓、标准摩尔熵及 25~125 ℃ 间的平均摩尔定压热容见下表：

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-241.818
$S_m^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	130.684	205.138	188.825
$\bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	29.05	29.71	33.96

三、(14 分)

煤炭化工中，为了将煤转化成有用的化工原料，常将煤在高温下与水蒸气反应，生成重要的合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2$)，反应式如下：

$$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

已知在 1000 K、101.325 kPa 的条件下，反应物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡转化率 $\alpha = 0.844$ 。求：

(1) 1000 K 下反应的标准平衡常数；

天津大学招收 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目名称：物理化学

考试科目代码： 839

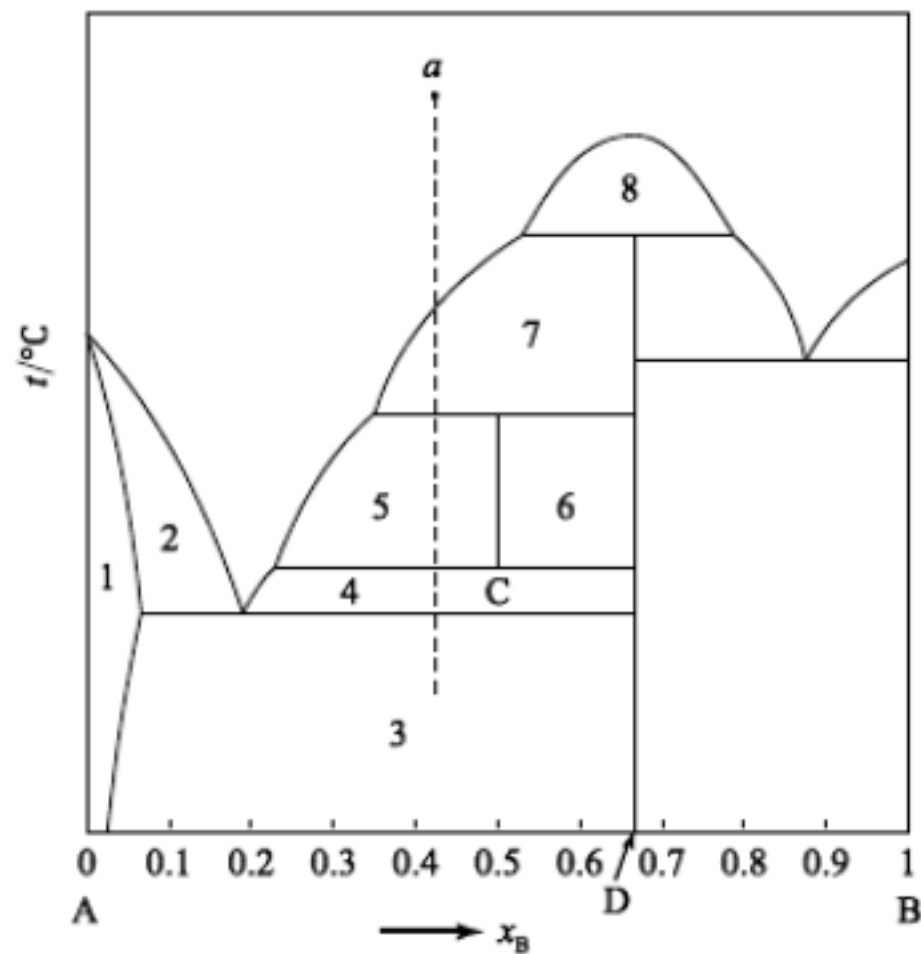
- (2) 若已知反应在 1200 K 的标准平衡常数 $K^\ominus = 38.08$ ，试计算此温度范围内的平均摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ ；
- (3) 计算 1200 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 以及平均摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

四、(12 分)

1. 在 30 ℃ 下实验测得苯 (C_6H_6 , A)和甲苯 ($C_6H_5CH_3$, B)混合物的蒸气总压为 8.19 kPa，气相和液相的组成分别为 $y_A = 0.582$ ， $x_A = 0.30$ 。设该混合物可看作理想液态混合物，求 30 ℃ 时苯和甲苯的饱和蒸气压。
2. 实验测得 $b_B = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的乙酸水溶液的凝固点降低了 0.191 ℃。水的凝固点降低系数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。该溶液可看作理想稀溶液，求该溶液 0 ℃ 时 H^+ 离子的质量摩尔浓度 $b(H^+)$ 。

五、(15 分)

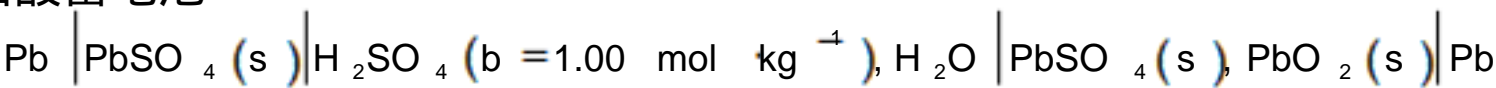
下图所示为 A – B 二组分凝聚系统相图



- (1) 标出给定标号的各相区的稳定相；
- (2) 绘出图中状态点为 a 的样品的冷却曲线，并注明各阶段时的相变化。

六、(10 分)

已知铅酸蓄电池

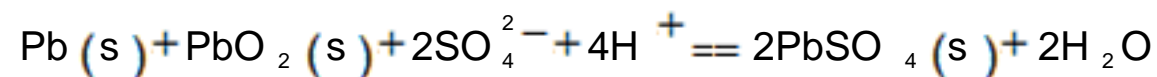


天津大学招收 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目名称：物理化学

考试科目代码：839

在 25 °C 时的电动势 $E = 1.9283 \text{ V}$, $E^\circ = 2.0501 \text{ V}$ 。该电池的电池反应为：



- (1) 请写出该电池的电极反应；
- (2) 计算该电池中硫酸溶液的活度 a 、平均离子活度 a_{\pm} 及平均离子活度因子 γ_{\pm} 。

七、(6 分)

N_2 和 CO 的转动特征温度分别为 2.863 K 和 2.766 K。试求 25 °C 时 N_2 和 CO 的标准摩尔转动熵 $S_{r,m}^\circ(\text{CO})$ 、 $S_{r,m}^\circ(\text{N}_2)$ ，并说明造成它们不同的主要原因。

八、(12 分)

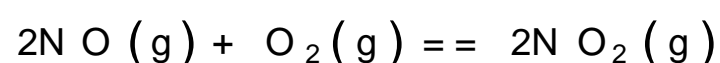
1. 将材质相同半径不同的两根毛细管插入同一液体中，利用两毛细管中弯液面的高度差 Δh 可测量该液体的表面张力。现已知两毛细管的半径分别为 $r_1 = 5.00 \times 10^{-4} \text{ m}$, $r_2 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}$, 测得 $\Delta h = 1.47 \times 10^{-2} \text{ m}$, 液体密度 $\rho = 950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。设液体可完全润湿管壁，试计算该液体的表面张力。

2. 以等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KI 溶液混合制备 AgI 溶胶。

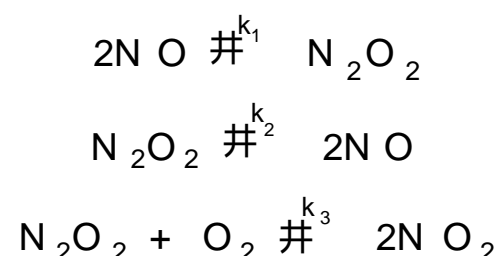
- (1) 写出其胶团结构的表示式，并指出该胶体粒子在电场中的移动方向；
- (2) 比较下列聚沉剂使该溶胶聚沉时的聚沉值大小，并将其按由大到小的顺序排列： $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

九、(16 分)

1. 一氧化氮与氧气反应生成二氧化氮



假设有以下机理：



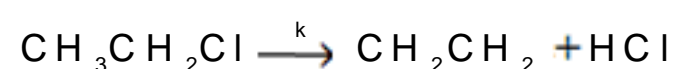
- (1) 根据上述机理推导以 O_2 的消耗速率表示的反应速率方程。
- (2) 实验表明该反应对 NO 为二级，对 O_2 为一级。在何种条件下所推导的速率方程符合实验的动力学规律？

天津大学招收 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目名称：物理化学

考试科目代码： 839

2. 高温下氯乙烷发生气相分解反应



实验测得 675 K 和 775 K 下该反应的速率常数分别为 $2.51 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $4.73 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 试求该反应的活化能；

(2) 675 K 下，密闭容器中氯乙烷的初始压力为 200 kPa 求反应进行了 1200 s 时系统的总压及 CH_2CH_2 的摩尔分数。

十、(15 分)

$\text{AgCl} (\text{s})$ 在 25 °C 下的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\circ$ 、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ 可用电化学的方法加以测定。

(1) 设计测定 $\text{AgCl} (\text{s})$ $\Delta_f G_m^\circ$ 和 $\Delta_f H_m^\circ$ 的电池 (给出电池的图示表示) ,并写出相应的电极、电池反应；

(2) 给出实验所用主要仪器，并简述实验原理；

(3) 简述实验需要测量哪些数据，数据如何处理。