

附录3 天津大学2008年硕士学位 研究生入学考试试题

所有答案必须写在答题纸上, 并写清楚题号, 写在试题上无效

一、填空题 (30 分)

- 1mol 气体的范德华方程为 (); 其常数 a 、 b 均 ()。
(注: 第二问选择填入 >0 或 <0)
- 已知在 25°C 、标准状态下, $\text{CH}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-74.81\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-393.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $\text{CH}_4(\text{g})$ 在 25°C 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus} = ()$ 。
- 热力学基本方程: $dH = ()$; 麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = ()$ 。
- 25°C 、 101.325kPa 下, 向一定量某浓度的醋酸水溶液中加入 10^{-4}mol 水 (可以认为加入量极少, 不改变溶液浓度), 充分混合后溶液体积增加值为 $1.81 \times 10^{-3}\text{cm}^3$, 则水在该浓度下的偏摩尔体积为 ()。
- 由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$ 定义的真实气体反应的 K^{\ominus} 表达式为 ()。
(A) $\prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}$ (平衡) (B) $\prod_B \left(\frac{\tilde{p}_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}$ (平衡)
(C) $\prod_B (n_B)^{\nu_B}$ (平衡) (D) $\prod_B \left(\frac{c_B}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_B}$ (平衡)
- 一定量 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 放入一温度恒定为 40°C 的密闭真空容器中后, 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 此平衡系统的独立组分数 $C = ()$ 、相数 $P = ()$ 、自由度 $F = ()$ 。
- K_2SO_4 的水溶液, 其质量摩尔浓度 $b = 0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在 25°C 时平均离子活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.89$, 则平均离子活度 $a_{\pm} = ()$, 整体电解质活度 $a = ()$ 。
- 每千克水中含有 0.1mol NaCl 和 0.1mol Na_2SO_4 , 此溶液的离子强度 $I = ()$ 。
- 一维谐振子的基态能量为 ()。
- 双分子基元反应的反应级数为 ()。
- 向 25cm^3 、浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液中滴入 25cm^3 的 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 溶液制备 AgI 溶胶, 该溶胶 ζ 电位 ()。
(A) >0 (B) $=0$ (C) <0 (D) 不确定

12. 示意画出原电池的极化曲线。

二、(10 分) 写出如下公式:

- (1) 克劳修斯不等式;
- (2) 能斯特方程;
- (3) 吉布斯吸附等温式;
- (4) 定域子系统能级分布的微态数;
- (5) 玻尔兹曼熵定理。

三、(20 分) 25°C 、 101.325kPa 下的 6mol 水最终全部变为 77°C 、饱和蒸气压为 41.847kPa 的水蒸气, 求该过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

已知 100°C 、 101.325kPa 下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水及水蒸气的平均热容分别为 $\bar{C}_{p,m}(\text{l}) = 75.75\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\bar{C}_{p,m}(\text{g}) = 33.76\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 气体按理想气体处理。

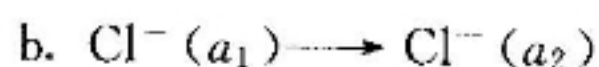
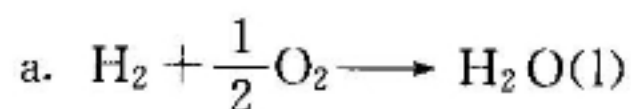
四、(10 分)

1. 何为理想液态混合物?
2. 写出理想液态混合物中 B 组分化学势的表达式。
3. 利用上述化学势表达式推导出物质的量分别为 n_B 、 n_C 的物质 B、C 混合形成理想液态混合物的 $\Delta_{\text{mix}} G$ 公式。

五、(15 分)

1. 电池 $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(a)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$, 已知 25°C 时其电动势 $E_1 = 1.240\text{V}$, 35°C 时 $E_2 = 1.260\text{V}$, 假设 E 随 T 线性变化。

- 写出电极、电池反应;
 - 计算 30°C 下该反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及电池恒温可逆放电时的 $Q_{r,m}$ 。
2. 设计电池 (写出电极反应及电池表示式)



六、(10 分) 已知反应 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O(g)}$ 298.15K 时的 $K_1^\ominus = 10^{-6}$, 323.15K 时的 $K_2^\ominus = 10^{-4}$ 。

- 若反应焓不随温度而变化, 求上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。
- 在 298.15K 时, 将 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O(s)}$ 置于压力为 2.0kPa 的水蒸气气氛中会不会分解? 为什么?

七、(10 分) 已知 100°C 、 101.325kPa 下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且假设它不随 T 变化。 25°C 时水的密度为 $998.3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力为 $72.75\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。求:

- 25°C 时水的饱和蒸气压;
- 25°C 下半径为 10^{-9}m 的小水滴的饱和蒸气压;
- 25°C 下玻璃毛细管内曲率半径为 10^{-9}m 的凹液面处水的饱和蒸气压。

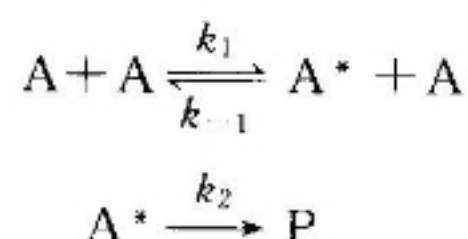
八、(18 分)

1. 反应 $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow \text{D}$ 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{0.5}c_B^{1.5}$

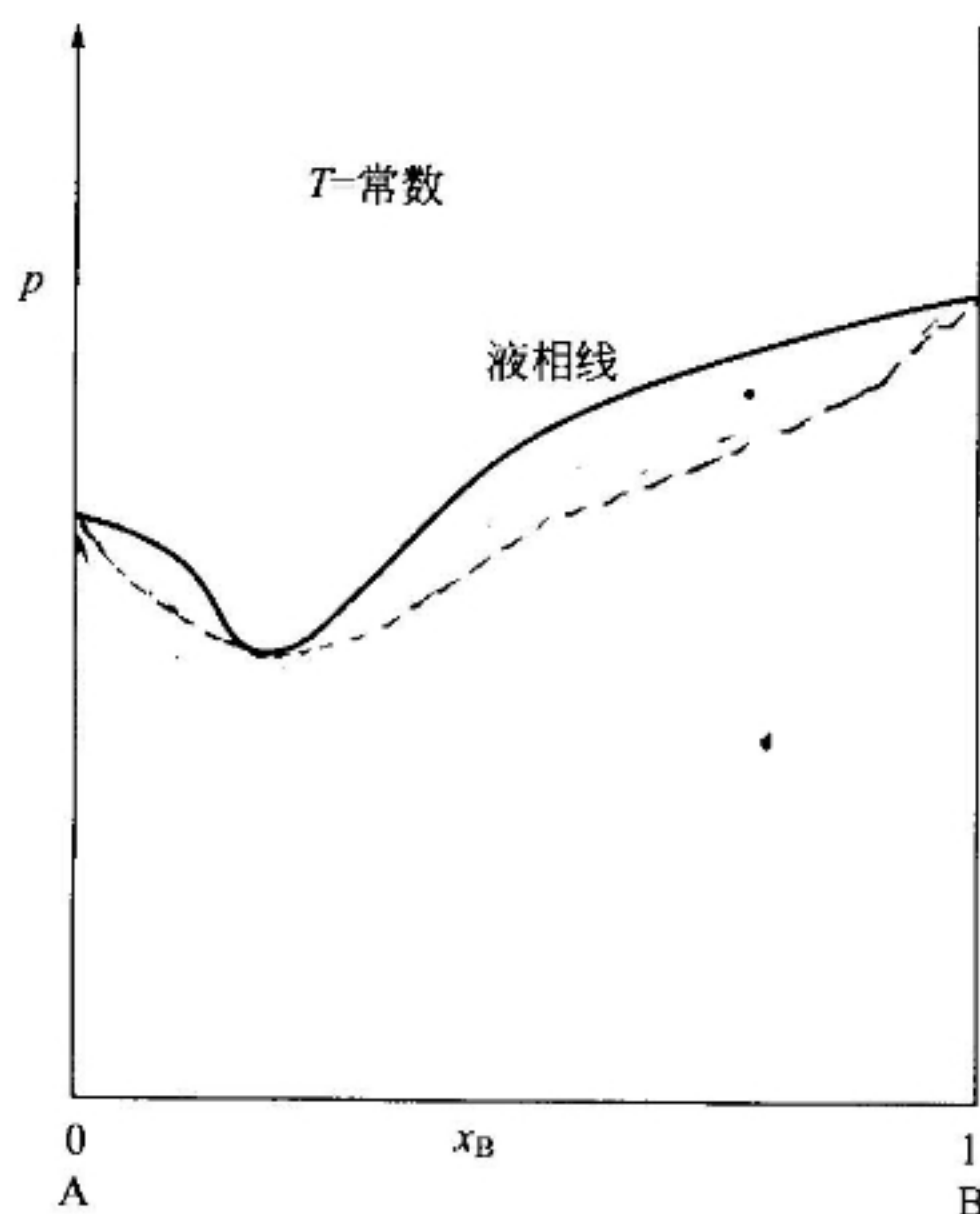
(1) 当 $c_{A,0} = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 300K 下反应 20s 后, $c_A = 0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 问继续反应 20s 后 $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上, 恒温 400K 下反应 20s 后, $c_A = 0.00392\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求活化能 E_a 。

2. 单分子气相反应 $\text{A} \longrightarrow \text{P}$ 的反应机理如下:



其中 A^* 为活化分子。试用稳态法推导以 v_p 表示的速率方程。



九、(15 分) 一定温度 T 下, 某二组分气液平衡系统 p - x_B 相图中的液相线如下图所示:

- 请问 A、B 形成的系统产生了什么偏差?
- 在 p - x_B 图上补充画出其气相线示意图 (用虚线表示, 并注明);
- 在温度-组成图上示意画出该系统完整的相图, 并注明各相区的稳定相;
- 若进料组成为 $x_B = 0.7$, 进行精馏操作时, 塔釜、塔顶各得到什么?

十、实验部分 (12 分)

1. 现欲在实验室测定 35°C 下苯的黏度:

- 需要准备什么仪器与试剂? 各自的用途是什么?
- 简述测定过程。
- 写出算式。

2. 凝固点降低法测摩尔质量实验的原理是什么? (写出公式, 并指出各个物理量的含义、实验中需要测定哪些量)