

# 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),  $\Delta S$  \_\_\_\_。  
A.  $>0$ ; B.  $<0$ ; C.  $=0$ ; D. 不确定
3. 101.325 kPa 下,  $-5^{\circ}\text{C}$  的水变为  $-5^{\circ}\text{C}$  的冰,  $\Delta S$  \_\_\_\_。  
A.  $=\frac{\Delta H}{T}$ ; B.  $>\frac{\Delta H}{T}$ ; C.  $<\frac{\Delta H}{T}$ ; D. 与  $\Delta H$  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  $\mu_A(s)$  \_\_\_\_  $\mu_A(\text{溶液})$ 。  
A.  $>$ ; B.  $<$ ; C.  $=$ ; D. 不确定
6. 理想气体反应  $aA + bB = xX + yY$  在恒压、绝热条件下进行。若非体积功为零, 则  $\Delta_r H$  \_\_\_\_。  
A.  $>0$ ; B.  $\leq 0$ ; 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  $n_2/n_0 =$  \_\_\_\_。
9. 1.00 mol 苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 和 4.00 mol 甲苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) 在  $25^{\circ}\text{C}$ , 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 °C 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  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$  及  $\Delta A$ 。25 °C 下各组分标准摩尔生成焓、标准摩尔熵及 25~125 °C 间的平均摩尔定压热容见下表:

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-241.818
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	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:



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  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

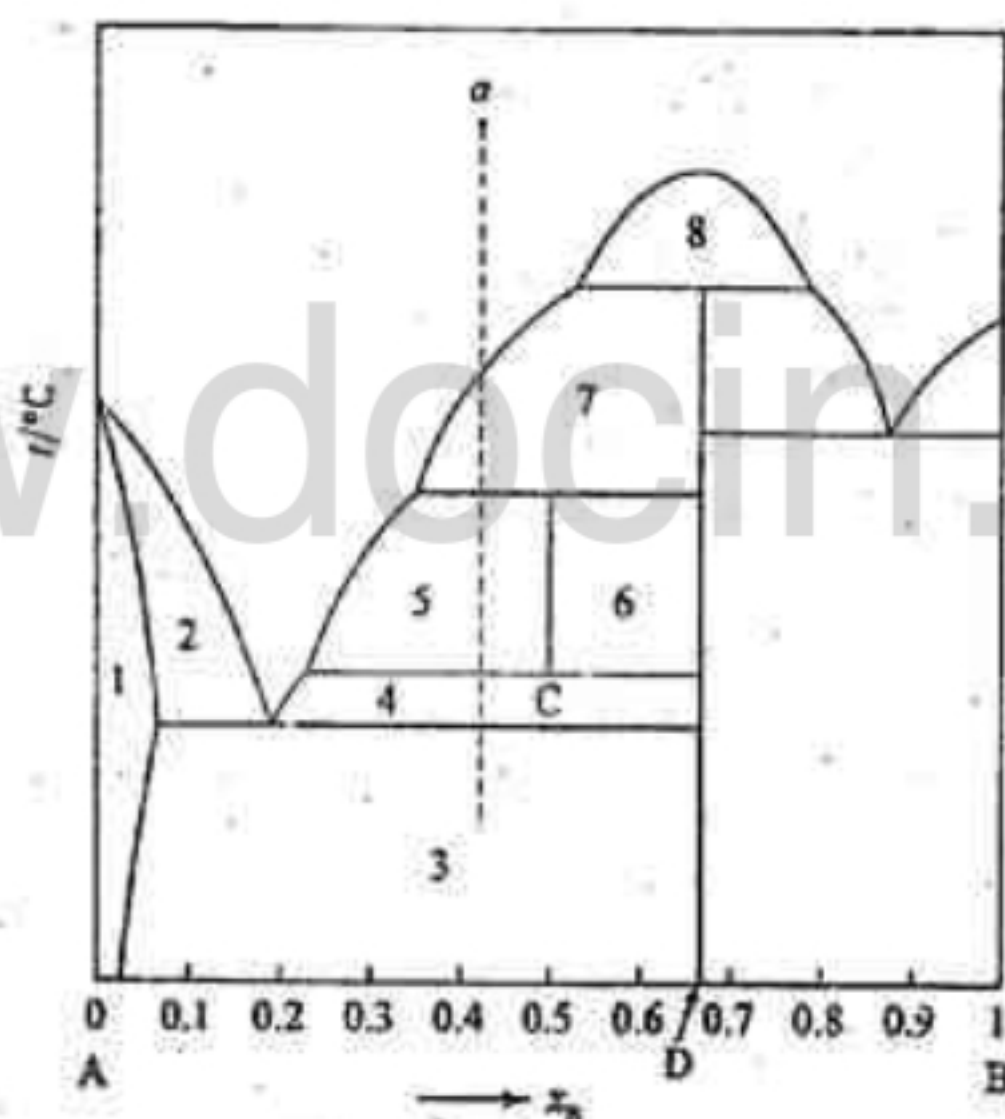
## 四、(12 分)

1. 在 30 °C 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 °C 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 °C。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 °C 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

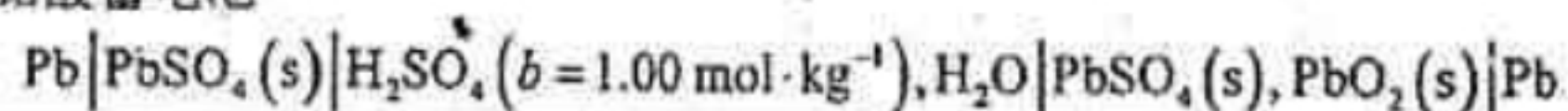


(1) 标出给定标号的各相区的稳定相;

(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

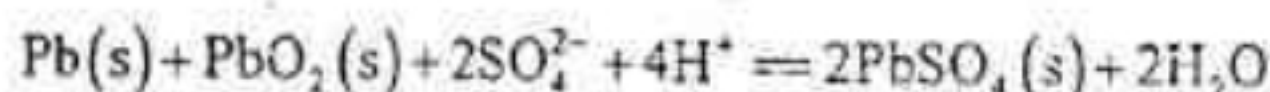


# 天津大学招收 2010 年硕士学位研究生入学考试试题

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  $E = 1.9283 \text{ V}$ ,  $E^\ominus = 2.0501 \text{ V}$ 。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  $\gamma_\pm$ 。

七、(6 分)

$\text{N}_2$  和  $\text{CO}$  的转动特征温度分别为 2.863 K 和 2.766 K。试求 25 °C 时  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}$  的标准摩尔转动熵  $S_{\text{r,m}}^\ominus(\text{CO})$ 、 $S_{\text{r,m}}^\ominus(\text{N}_2)$ ，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  $\Delta h$  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。

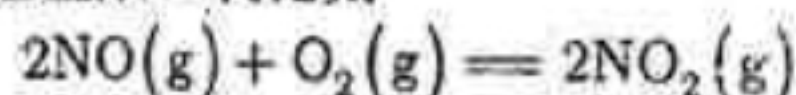
2. 以等体积的  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液与  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI}$  溶液混合制备  $\text{AgI}$  溶胶。

(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;

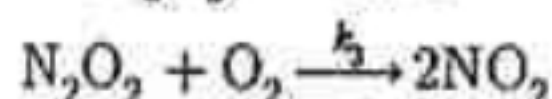
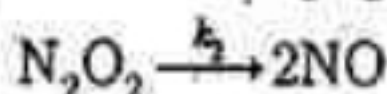
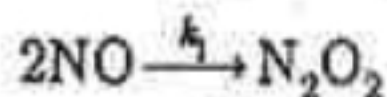
(2) 比较下列聚沉剂使该溶胶聚沉时的聚沉值大小，并将其按由大到小的顺序排列:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

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  $\text{O}_2$  的消耗速率表示的反应速率方程。

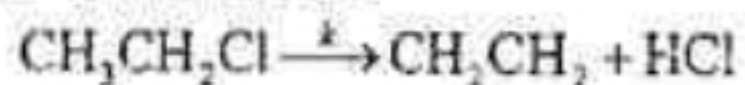
(2) 实验表明该反应对  $\text{NO}$  为二级，对  $\text{O}_2$  为一级。在何种条件下所推导的速率方程符合实验的动力学规律?

## 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  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  的摩尔分数。

### 十、(15 分)

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

(1) 设计测定  $\text{AgCl(s)}$   $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $\Delta_f H_m^\ominus$  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。

www.docin.com



[www.docin.com](http://www.docin.com)