

1999 年天津大学物理化学 (含物理化学实验) 考研试题

考研加油站收集整理 <http://www.kaoyan.com>

(12分)

100°C, 101.325kpa 的物质的量为 1mol 的液体水放入到一密闭的真空容器中 (该容器放在温度恒定在 100°C 的极大恒温槽内), 最终蒸发为 100°C, 101.325kpa 的水蒸气。

(1) 试求该过程 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔS 与 ΔG 。

(2) 若要判断上述过程是否自动进行, S 、 A 、 G 三个判据中何者能作为上述过程的判据, 凡能作为判据者要求计算出具体数值来说明。

已知: 设蒸气为理想气体, 液体水的体积可以忽略不计; 100°C 101.325kpa 下液体水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ = 40.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(15分)

已知理想气体反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$, 在 25°C 下, 此反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 与 $\Delta_r S_m^\circ$ 分别为 $180.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $24.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知上述反应的 $\Delta_r G_m^\circ = 0$ 。

(1) 求当上述反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 为 $125.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 反应的温度为多少度?

(2) 求反应 $\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 在 (1) 所求温度下的 K° ?

(2) 在题 (1) 的温度下, 若反应开始时只有氮气与氧气且其摩尔比为 1:1, 求 $\text{N}_2(\text{g})$ 的平衡转化率?

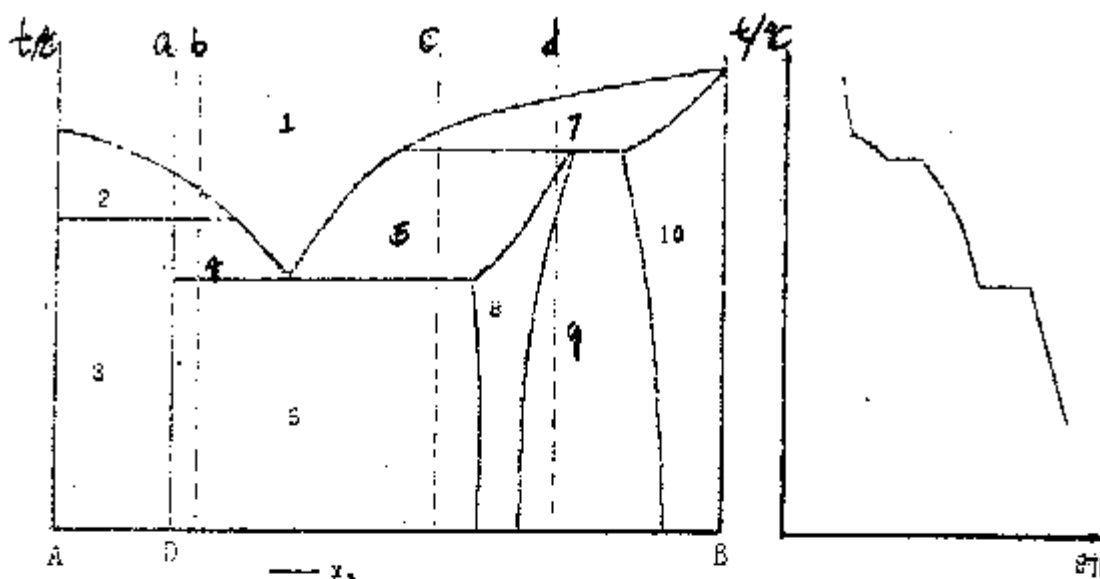
(14分)

A, B 两液体混合物为理想液态混合物, 在 80°C 下, 将 0.5mol A 液体与 0.5mol B 液体放入到容积为 15 dm^3 的真空容器中, 此混合物蒸发达到平衡时, 测得系统的压力为 102.66kpa, 气相组成 $y_B = 0.6644$, 求液相组成 x_B 与纯 B 在 80°C 下的饱和蒸气压 P_B° 为多少? (设液体体积可忽略不计, 气体视为理想气体)

今有凝聚系统相图如下:

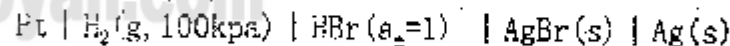
(a) 标出图中各相区的稳定态 (答案写在答题纸上)。

(b) 指出所画的冷却 (步冷) 曲线是相图中 a, b, c, d 四条中的那一条? 扼要说明其冷却过程的相变化。



四 (11分)

已知下列电池在 25°C 时的电动势 $E=0.0713V$ ，电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p = -5.0 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$ ：



(1) 写出电极反应与电池反应。

(2) 计算该电池反应在 25°C 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ， $\Delta_r S_m^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(3) 若上述电池的 HBr 溶液的浓度为 $b=2.0 mol \cdot kg^{-1}$ ，在 25°C 下测得电池的电动势 $E=0.0815V$ ，求溶液中 HBr 的活度 a_{HBr} 为多少？

五 (16分)

今有气相反应 $2A(g) \longrightarrow 2B(g)+C(g)$ ，已知此反应的半衰期与反应物 A(g) 的起始压力成反比。实验测得：在温度 900K 时，反应物 A 的起始压力为 39.20kpa 所对应的半衰期 $t_{1/2}(900K)$ 为 1520s；温度为 1000K 时，反应物 A 的起始压力为 48.00kpa 时半衰期 $t_{1/2}(1000K)$ 为 212s。

(1) 计算上述反应在 900K 与 1000K 下的速率常数 k 。

(2) 在 1000K 下，将反应物 A (g) 放入抽空的密闭容器中，起始压力为 53.33kpa，试求当系统总压达 64.00kpa 时所需的时间；

(3) 在某 T/K 下，将反应物 A (g) 放入抽空的密闭容器中，起始压力为 53.33kpa，当系统总压达 64.00kpa 时所需的时间为 100s，求此反应温度为多少度？

六 (24分)

1 (6分) (a) 物质的量为 1mol 的理想气体 A (g) 沿 $V=C1^2$ 的可逆途径升温 1°C, 则此过程的 $Q=$ _____, $W=$ _____ 及系统的 $\Delta U=$ _____。(C 为常数, $C_{V,m}(A)=\frac{3}{2}R$) (要计算具体数值)。

(b) 已知在 298.15K 下, $H_2(g)$, C (石墨) 与 $C_2H_5OH(l)$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 分别为 $-285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-393.15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及 $-1366.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 根据这些数据可算得 $C_2H_5OH(l)$ 在 298.15 K 下的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus=$ _____。(计算出具体数值)

2 (7分) (a) 独粒子系统的内能 U 与配分函数 q 的关系式为: _____; 离域子系统的熵与配分函数 q 的关系式为: _____。

(b) NO 分子在平, 转, 振三种运动的第一激发态上的统计权重 $g_t=$ _____, $g_R=$ _____, $g_v=$ _____。

(c) 25°C 及 10^5Pa 时 1mol NO 气体 (理想气体) 中分子的平动配分函数 $q_t=$ _____。(已知玻尔兹曼常数 $k=1.3805\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$,

普朗克常数 $h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$) (计算出具体数值)

3 (11分) (a) 润湿是 _____ 过程。在研究润湿问题时最常用杨氏方程, 该方程为 (写出式子): _____。

(b) Langmuir (兰塔缪尔) 根据他提出的固体对气体吸附理论, 推导出 Langmuir 吸附等温式, 该式为 _____ (写出式子)。Langmuir 吸附等温式只适用于 _____。

(c) 于 25°C, 压力为 P_0 的空气中, 在一玻璃管下端吹制了一个半径为 R 的肥皂泡, 已知肥皂液的表面张力为 σ 。吹制此肥皂泡过程环境需作 $W=$ _____ 的非体积功 (写出式子即可)。若要计算此肥皂泡内的压力, 可用 $P=$ _____ 的式子。

(设吹制过程在恒温、恒压可逆条件下进行)

(d) 现想制备一在电泳实验中朝正极运动 AgBr 溶胶, 那么在浓度为 $0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 体积为 0.02dm^3 的 AgNO_3 溶液中需加入浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KBr 溶液 _____ dm^3 (填入具体数据说明), 所制得的 AgBr 溶胶的胶团结构的表示式为: _____。

(写出胶核, 胶粒与胶团)。浓度 (体积摩尔浓度) 相同的 NaCl, CuCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 的溶液中, 聚沉能力最大的为 _____ 溶液。

七 (10 分)

- 1 是否任何两种不同金属组成的热电偶均能用来测温? 实验中只能测得热电偶的温差电势, 如何从温差电势找出温度值? 你在哪个实验使用热电偶?
- 2 恒温槽是实验中常用设备, 如何衡量一个恒温设备的恒温效果 (要求写出式子并加以说明)? 若要求你安装一台恒温效果好的恒温槽, 那么, 在安装时你应从哪些方面考虑, 才能完成要求?