

附录 1 天津大学 2007 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 (36 分)

1. $\text{H}_2(\text{g})$ 在 298.15K 时的 $\Delta_c H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则同温度下 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus =$ ()。
2. 某真实气体的节流膨胀过程, 焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{\text{J-T}} < 0$, 则过程的 ΔT (>0), ΔH (), ΔS () (注: 选择填入 >0、=0 或 <0)。
3. 一定量的系统, $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ () (注: 选择填入 >0、=0 或 <0)。
4. $\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_V =$ ()。
5. 写出单相、多组分、考虑界面的系统热力学基本方程: $dG =$ ()。
6. 325°C 时, $x_{\text{Hg}} = 0.497$ 的某汞齐中汞的蒸气压 p_{Hg} 与纯汞的蒸气压 p_{Hg}^* 有如下关系: $p_{\text{Hg}} = 0.433 p_{\text{Hg}}^*$, 则该汞齐中汞的活度因子 $\gamma =$ ()。
7. 对于反应 $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$, 已知其 $\Delta_r H_m = 285.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若要提高 O_3 的平衡产率, 反应应在 () 条件下进行。
(a) 高温、低压; (b) 高温、高压; (c) 低温、低压; (d) 低温、高压。
8. 温度为 T 时, 液体 A、B 的饱和蒸气压分别为 p_A^* 、 p_B^* , 且 $p_B^* = 3p_A^*$ 。二者形成理想液态混合物。当气液两相平衡时, 气相中 A 的摩尔分数 $y_A = 0.5$, 则 A 在液相中的摩尔分数 $x_A =$ ()。
9. 25°C、101.325kPa 下, 向有限量的水、乙醇形成的二元液态系统中加入 1mol 纯水, 充分混合后体积增加值 ()。
(a) 是纯水的摩尔体积 V_m^* ; (b) 是水的偏摩尔体积 $V_{\text{H}_2\text{O}}$; (c) 既不是 V_m^* 也不是 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 。
10. 半径相同、但温度不同的两个微小水滴, 所受附加压力 ()。
(a) 相同; (b) 温度高的水滴大; (c) 温度低的水滴大。
11. 请写出一级反应速率方程积分式 ()。
12. 同温度下, 微小晶体的化学势 μ_r 与大晶体的化学势 μ 的关系为 ():
(a) $\mu_r > \mu$; (b) $\mu_r = \mu$; (c) $\mu_r < \mu$ 。

二、(19 分)

1. 2mol 单原子理想气体由 300K、100kPa 的始态, 经等温可逆膨胀至终态压力 50kPa, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。
2. 若已知 -10°C、101.325kPa 下 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的摩尔熵 $S_m(\text{s})$, 现要由此出发计算 25°C、101.325kPa 下 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔熵 $S_m(\text{g})$, 请问:
(1) 需要查找哪些热力学数据?
(2) 给出用上述热力学数据计算 $S_m(\text{g})$ 的表达式。

三、(10 分) 在 100°C 下, 光气分解反应 $\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 105.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 125.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算:

- (1) 100°C 该反应的标准平衡常数;
- (2) 100°C, 总压为 200kPa 时 COCl_2 的解离度。

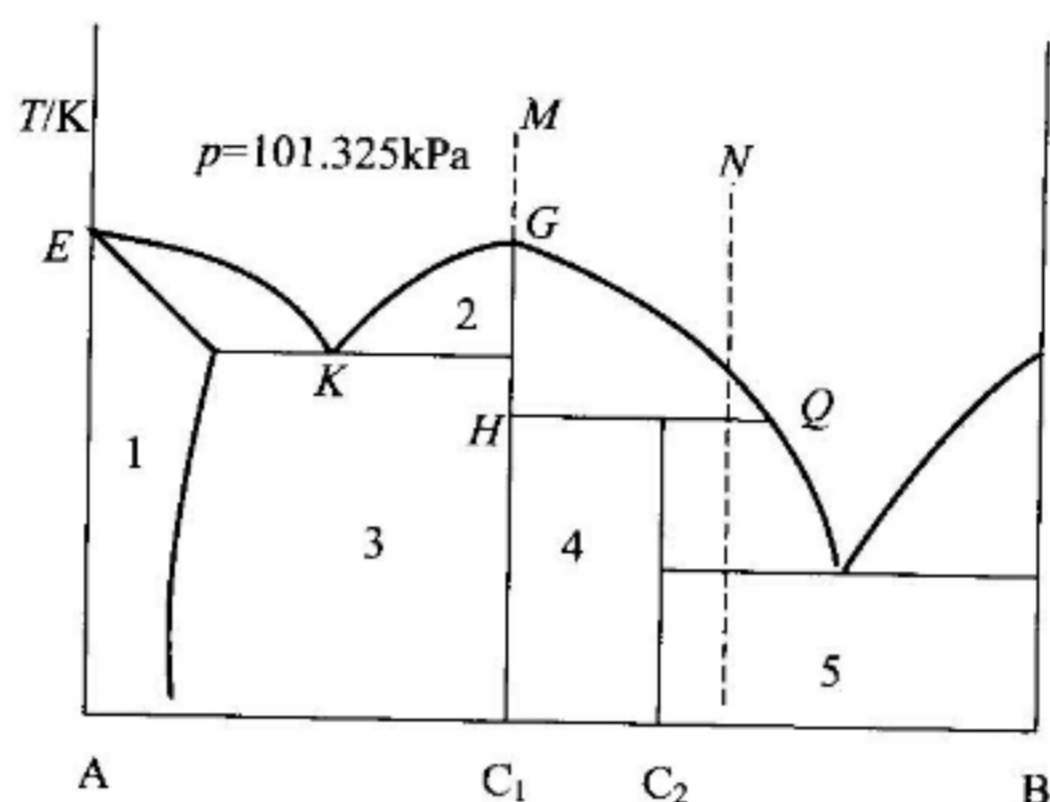
四、(15 分) 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 101.325\text{kPa}) | \text{HCl}(b=0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ 的电动势 E 与温度 T 的关系为

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.9 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2$$

- (1) 写出电极、电池反应;
- (2) 计算 25°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 $Q_{r,m}$ 。

五、(8分) 写出玻尔兹曼分布表示式、粒子配分函数定义式, 并推导独立子系统热力学能 U 与配分函数 q 的关系。

六、(15分) 某 A-B 二组分凝聚系统相图如图所示。



- (1) 标明 1、2、3、4、5 各相区的相态;
- (2) 指出 E、K、G 各点的意义, 并计算自由度;
- (3) 写出三相线 $\overline{H\bar{Q}}$ 对应的相平衡关系式;
- (4) 画出始态分别为 M、N 系统的步冷曲线。

七、(10分)

1. 某固体吸附剂, 25°C 下吸附 A 气体达到覆盖率 $\theta=0.5$ 时, 对应的平衡压力 $p_A=10\text{kPa}$; 但吸附 B 气体达到覆盖率 $\theta=0.5$ 时, 对应的平衡压力 $p_B=40\text{kPa}$ 。假设均为单分子层吸附, 求 25°C 下两种气体在该吸附剂上的吸附系数之比 $\left(\frac{b_A}{b_B}\right)$ 。哪种气体在该吸附剂上吸附能力强?

2. 由 AgNO_3 、 KCl 溶液制得了稳定的 AgCl 溶胶 (KCl 为稳定剂), 请:

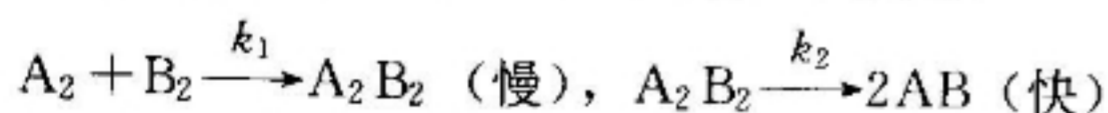
- (1) 写出胶团结构 (标出胶核、胶粒和胶团);
- (2) 结合扩散双电层模型, 在上述胶团结构式中标出固体面、滑动面的位置;
- (3) 指出 ζ 电位符号。

八、(15分)

1. 乙醛 (A) 蒸气的热分解为二级反应: $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, 在 518°C 下在一定容积中开始仅有纯乙醛蒸气, 且其初始压力 $p_{A,0}=53.329\text{kPa}$, 现测得 100s 后系统总压 $p=66.661\text{kPa}$ 。请计算:

- (1) 518°C 时气态乙醛分解反应的速率常数;
- (2) 实验测得 537°C 时的速率常数为 518°C 时的 2 倍, 求该分解反应的活化能。

2. 若反应 $\text{A}_2 + \text{B}_2 \longrightarrow 2\text{AB}$ 有如下机理:



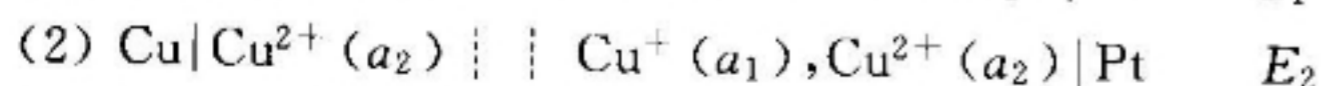
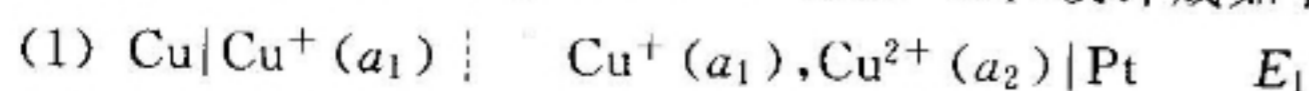
求以 v_{AB} 表示的速率方程。

九、(10分, 三道题中选做两题, 每题 5 分; 三题全做者按前两题给分)

1. $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ 为一级连串反应, 且假设开始仅有 A 物质, 请画出如下两种情况各物质浓度 c 随时间 t 变化的示意图。

- (1) $k_1 > k_2$; (2) $k_1 \ll k_2$ 。

2. 若将反应 $\text{Cu}^{2+}(a_2) + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+(a_1)$ 设计成如下两个原电池:



则两个电池电动势有何关系? 并解释原因。

3. 25°C 下, 98mol 溶剂 A 和 2mol 溶质 B 形成某稀溶液。现向该稀溶液中又加入纯溶剂 A 100mol, 形成浓度更低的溶液, 计算该过程的 ΔG (稀溶液可视为理想稀溶液)。

十、实验部分 (12分)

1. 在测定乙醇-丙醇系统气液蒸馏曲线实验中: