

## 华南理工大学

## 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

科目名称: 物理化学(含物理化学实验)

适用专业: 化学工程、化学工艺、工业催化、环境工程

(试题已由葛华才老师整理求解,有错请[告知](#)!)

1. 在绝热的条件下,将 0.4mol 某理想气体从 200kPa 压缩到 1000kPa 时,温度从 300K 上升到 900K,求该过程的  $W$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta G$ ,判断过程的性质并指出判据,已知:该理想气体在 300K 和 200kPa 时的摩尔熵为  $S_m = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,定压摩尔热容为  $C_{p,m} = 3.5R$  (12 分)

解:分析过程:  $(p_1=200\text{kPa}, V_1, T_1=300\text{K}) \rightarrow (p_2=1000\text{kPa}, V_2, T_2=900\text{K})$ 绝热  $Q=0$ 理想气体  $\Delta U = nC_{V,m}\Delta T = n(C_{p,m} - R)\Delta T$ 

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

故  $W = \Delta U - Q$ 

过程熵

$$\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) + nR\ln(p_1/p_2)$$

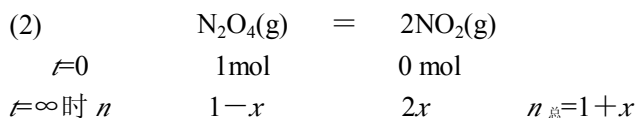
$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) = \Delta H - (T_2\Delta S - S_1\Delta T)$$

过程绝热,所以只能用  $\Delta S$  判断过程的方向。**注意:** 本题非恒外压,功一般由热力学第一定律式计算  $W = \Delta U - Q$ 。

2. 298K 时,反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K^\ominus = 0.155$ ,标准摩尔焓为  $57.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (假定温度对反应焓的影响可以忽略不计)。(共 10 分)

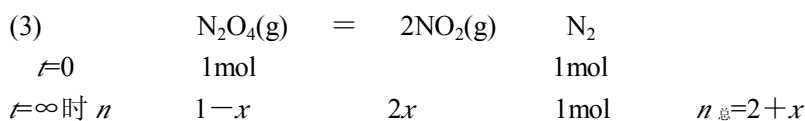
求 (1) 373K 时反应的平衡常数  $K^\ominus$ 。(2) 298K,总压为  $p^\ominus$  时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解度。(3) 298K,总压为  $p^\ominus$ ,离解前  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{N}_2$ (惰性气体)物质的量为 1:1 时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解度。

解: 本题主要利用等压方程求不同温度下的平衡常数,以及与组成关系。

(1) 等压方程:  $\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = (T_2 - T_1)\Delta_r H_m^\ominus / R(T_2 T_1)$ 

$$\text{分压} \quad (1-x)p^\ominus/(1+x) \quad 2xp^\ominus/(1+x)$$

$$K_1^\ominus = [2x/(1+x)]^2 / [(1-x)/(1+x)] = 4x^2/(1-x^2)$$

可求出  $x=$ 

$$\text{分压} \quad (1-x)p^\ominus/(2+x) \quad 2xp^\ominus/(2+x)$$

$$K_1^\ominus = [2x/(2+x)]^2 / [(1-x)/(2+x)] = 4x^2/(2-x-x^2)$$

可求出  $x$  = ?

3. 水的蒸汽压与温度之间可用如下关系式表示:

$$\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$$

若已知水在 77℃ 时的饱和蒸汽压为 41.847 kPa, 求:

- (1) 常数 A, B 的值以及水的摩尔蒸发焓;
- (2) 在多大外压下水的沸点可以改变为 101℃; (共 8 分)

**解:** (1) 给出的关系式实际上为克-克方程的不定积分式。题目只给出一个温度下的蒸汽压, 代入方程无法求解。所以必须考虑其他条件或常识, 即水在 100℃ 时的饱和蒸汽压为 101.325 kPa, 代入自然就可得到 A, B。至于  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  可用与 A 的关系计算:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = -2.303 \times AR$$

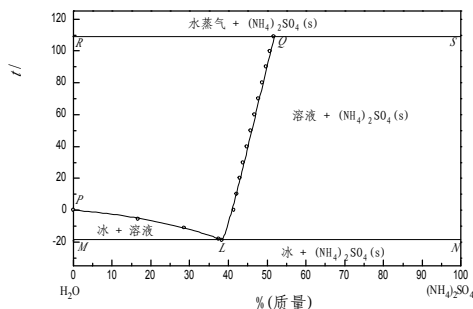
亦可用克-克方程的定积分式计算。

- (2) 外压压力即为 101℃ 时的水的饱和蒸汽压。

4.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  所组成的二组分系统, 在 -19.1℃ 时有一个低共熔点, 此时冰、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$  和浓度为 38.4% (质量分数, 下同) 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液平衡共存。在 108.9℃ 时  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  饱和溶液 (浓度为 51.8%) 沸腾。

- (1) 试绘出相图示意图。
- (2) 分析各组分存在的相平衡。
- (3) 含 30% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液冷却能否得到纯固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ? 若不能, 如何得到纯固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ?
- (4) 1 kg 含 51.8% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液在何温度下能得到最多的纯固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 计算出最多能得到的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的量。(共 12 分)

**解:** (1) 相图和各相组成如下



- (3) 不能。可通过加热蒸发使硫酸铵的浓度增大至超过 38.4% (或 51.8%) 即可。

- (4) 冷却到接近 -19.1℃ 时能得到最多的纯固体。设固体量为  $W_s$ , 利用杠杆规则则有,

$$(51.8-38.4)(1\text{kg}-W_s)=(100-51.8)W_s$$

$$W_s=0.218\text{kg}$$

5. 25℃时, 电池  $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2 (b=0.555\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$  的电动势  $E=1.015\text{V}$ ,  $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ . 已知  $E^\ominus (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0.7630\text{V}$ ,  $E^\ominus (\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)=0.2220\text{V}$ .

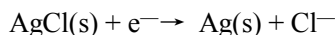
(1) 写出电池反应。

(2) 求上述反应的平衡常数  $K^\ominus$ 。

(3) 求电解质溶液  $\text{ZnCl}_2$  的平均活度系数。

(4) 求上述反应在定浓条件下, 在恒压无其他功的反应器中进行或在电池中可逆地进行时吸放的热量各为多少? (共 12 分)

解: (1) 电极反应:



$$(2) K^\ominus = \exp(zFE^\ominus/RT) = \exp[2 \times 96500 \times (0.2220 + 0.7630)/8.315/298.2] = 1.983 \times 10^{33}$$

$$(3) E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{ZnCl}_2} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln [4\gamma_\pm^3 \left(\frac{b}{b^\ominus}\right)^3] = E^\ominus - (0.05916/2) \lg [4\gamma_\pm^3 (b/b^\ominus)^3]$$

$$a_{\text{ZnCl}_2} = \alpha_\pm^3 = \left(\gamma_\pm \frac{b_\pm}{b^\ominus}\right)^3, \text{ 而 } b_\pm = (b_+^\nu b_-^\nu)^{1/\nu} = [b \times (2b)^2]^{1/3} = 4^{1/3} b,$$

$$\text{代入 } 1.015 = (0.2220 + 0.7630) - (0.05916/2) \lg (4 \times \gamma_\pm^3 \times 0.555^3)$$

$$\gamma_\pm = 0.521$$

$$(4) \text{可逆电池 } Q_r = zFT(\partial E/\partial T)_p = 2 \times 96500 \times 298.2 \times (-4.02 \times 10^{-4}) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -23136 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

非电池反应:

$$Q_p = \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = \Delta_r G + Q_r = -zFE + Q_r = [-2 \times 96500 \times 1.015 + (-23136)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -219031 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 25℃时乙醇水溶液的表面张力与溶液中乙醇的浓度  $c$  (单位  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 的关系为

$$\gamma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = [72 - 0.5(c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + 0.2(c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2] \times 10^{-3}$$

计算  $c=0.6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, (1) 乙醇在液面的表面过剩; (2) 将半径为  $10^{-3}\text{m}$  的玻璃毛细管垂直插入该溶液中(设乙醇水溶液完全润湿毛细管), 溶液在毛细管中上升高度是多少? 已知该溶液的密度为  $986\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 重力加速度为  $9.8\text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(共 8 分)

解: (1)  $\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc$

$$= -(c/RT)[0.4(c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - 0.5] \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$= -[0.6/(8.315 \times 298.2)](0.4 \times 0.6 - 0.5) \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= 6.29 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

注意单位的处理!

$$(2) h = 2\gamma/\rho g r = 2 \times (72 - 0.5 \times 0.6 + 0.2 \times 0.6^2) \times 10^{-3} / (986 \times 9.8 \times 10^{-3}) \\ = 0.0149 \text{m}$$

7. 乙醛热分解  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  是不可逆反应, 在  $518^\circ\text{C}$  及恒容条件下, 有数据:

初始压力(纯乙醛)	0.400kPa	0.200kPa
100 秒后系统总压	0.500kPa	0.229kPa

求(1)乙醛分解的反应级数; (2)计算  $518^\circ\text{C}$  时的速率常数; (3)实验测得在  $538^\circ\text{C}$  时的速率常数是  $518^\circ\text{C}$  时的两倍, 计算该反应的活化能。(共 12 分)

**解:** 本题与天津大学《物理化学》第四版教材 11.33 题基本相同。

设甲醛为 A, 因为是恒温恒容反应, 可用压力代替浓度进行有关计算。



$t=0$	$p_{\text{A}0}$	0	0	总压 $p=p_{\text{A}0}$
$t=t$	$p_{\text{A}}$	$p_{\text{A}0}-p_{\text{A}}$	$p_{\text{A}0}-p_{\text{A}}$	总压 $p=2p_{\text{A}0}-p_{\text{A}}$

所以  $p_{\text{A}}=2p_{\text{A}0}-p$

(1) 可用多种方法求解。比较简单的是积分法。假设级数为  $n=1$ ,

则  $k=\ln(p_{\text{A}0}/p_{\text{A}})/t=\ln[p_{\text{A}0}/(2p_{\text{A}0}-p)]/t$

代入数据:

$$k_1=\ln[0.400/(2 \times 0.400 - 0.500)]/100\text{s}=0.00288\text{s}^{-1}$$

$$k_2=\ln[0.200/(2 \times 0.200 - 0.229)]/100\text{s}=0.00157\text{s}^{-1}$$

速率常数相差太多, 可否定为一级反应。

假设为二级反应, 则  $k=(p_{\text{A}}^{-1}-p_{\text{A}0}^{-1})t$

代入数据得:

$$k_1=[(2 \times 0.400 - 0.500)^{-1} - 0.400^{-1}] \text{kPa}^{-1}/100\text{s}=0.00833 \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2=[(2 \times 0.200 - 0.229)^{-1} - 0.200^{-1}] \text{kPa}^{-1}/100\text{s}=0.00848 \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

速率常数非常接近, 所以可认为是二级反应。

用  $n$  级反应的的压力与时间式代入建立一个方程, 用尝试法求  $n$  亦可。

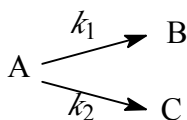
(2) 速率常熟  $k=(k_1+k_2)/2=0.00841 \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3)  $E_a=RT_1T_2\ln(k'/k)/(T_2-T_1)$

$$=(8.315 \times 793.15 \times 813.15 \times \ln 2/20) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=186 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 有一平行反应



在  $500\text{K}$  时,  $k_1$ 、 $k_2$  分别为  $4.65\text{s}^{-1}$  和  $3.74\text{s}^{-1}$ 。求(1)A 转化 90% 所需要的时间; (2)求总反应的表观活化能。已知两平行反应的活化能  $E_1$ 、 $E_2$  分别为  $20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $26 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(共 10 分)

**解:** 本题需掌握一级平行反应的规律才容易做。若没掌握, 需自己推导。

(1)A 的转化率  $x$  与时间的关系如下:

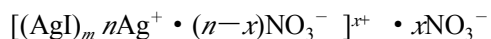
$$t=-\ln(1-x)/(k_1+k_2)=-\ln(1-0.90)/(4.65\text{s}^{-1}+3.74\text{s}^{-1})=0.2744\text{s}$$

(2)  $E=(k_1 E_1+k_2 E_2)/(k_1+k_2)=(4.65 \times 20+3.74 \times 26) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/(4.65+3.74)$

$$=22.67 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 将稀 KI 和  $\text{AgNO}_3$ (过量)溶液混合制成溶胶。(1)写出胶团结构示意图; (2)画出此胶团相对的双电层电势差示意图; (3)如何确定胶粒是带正电还是带负电? (共 8 分)

解: (1)  $\text{AgNO}_3$  为稳定剂, 胶团结果如下

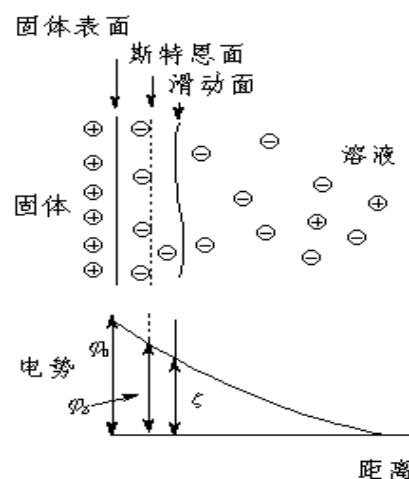


(2) 双电层电势差示意图见右。

(3) 胶粒带正电。主要由胶核吸附的离子决定。

10. 在物理化学实验中为了测定反应:  $\text{I}^- + \text{I}_2 = \text{I}_3^-$  的平衡常数, 一种方法是在水溶液系统中加入  $\text{CCl}_4$  溶剂。请试述在两系统中如何确定上述反应中各物质的平衡浓度, 从而计算反应的平衡常数? (共 8 分)

解: 见实验教材。



双电层示意图